# COMPTES RENDUS

DES SÉANCES

## DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

### SÉANCE DU LUNDI 4 AVRIL 1881.

PRÉSIDENCE DE M. WURTZ.

#### MEMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. DE QUATREFAGES présente à l'Académie, au nom du Comité de la médaille de M. Edwards, dont il était Président, un exemplaire de cette médaille, et ajoute les paroles suivantes :

- « L'Académie se souvient qu'un Comité s'était formé spontanément, il y a quelque temps, dans le but de faire frapper une médaille à l'effigie de M. Edwards. Ce Comité, comprenant tous les zoologistes, anatomistes et physiologistes de l'Académie et des grands corps enseignants de Paris, voulait consacrer ainsi l'achèvement du grand Ouvrage auquel notre illustre confrère a travaillé pendant vingt-cinq aus, les Leçons d'Anatomie et de Physiologie comparées. L'Académie voulut s'associer à cette démonstration : tous ses Membres, quelle que soit leur spécialité scientifique, figurent sur la liste de souscription.
- » Le Comité a trouvé le même empressement dans l'Europe savante tout entière. Des hommes très étrangers aux Sciences anatomiques ou physiologiques ont tenu à s'associer à cet hommage rendu au savoir et au travail.
- Cet assentiment général s'explique aisément. Quelque étranger que l'on puisse être aux Sciences naturelles, on comprend, sans hésitation, la haute

valeur d'un livre écrit tout entier par un homme éminent qui travaille et enseigne depuis près de soixante ans; qui a condensé dans cet Ouvrage l'immense trésor de savoir amassé par un long labeur, et en coordonne les détails infinis par des lois générales depuis longtemps si bien acceptées dans la Science que l'on en oublie parfois l'auteur. Ce livre, qui présente le tableau complet du passé et du présent des sciences anatomiques et physiologiques, qui montre les directions à suivre et permet presque de prévoir l'avenir, est dès maintenant et sera bien longtemps encore pour tous les travailleurs ce qu'a été jadis le grand Ouvrage de Haller.

» Voilà pourquoi l'appel du Comité a été si bien entendu et pourquoi, en présentant hier à notre illustre confrère la médaille dont j'ai l'honneur de déposer un exemplaire sur le bureau de l'Académie, nous avons pu la lui offrir au nom du monde savant tout entier. »

ASTRONOMIE. — Sur les mesures micrométriques effectuées pendant le passage de Vénus du 8 décembre 1874; par M. V. Puiseux.

« De nombreuses mesures micrométriques ont été effectuées pendant le dernier passage de Vénus, à l'île Saint-Paul par MM. Mouchez et Turquet, à Pékin par MM. Fleuriais et Bellanger. Si les distances mesurées avaient été obtenues avec une exactitude suffisante, il eût été possible d'en déduire une détermination de la valeur précise de la parallaxe solaire. Mais les observateurs, quelle que fût leur habileté, se sont trouvés, à cet égard, dans des conditions extrêmement défavorables, et, tout en rapportant, sans exception, les résultats de leurs mesures, ils ne dissimulent pas qu'elles ne leur inspirent qu'une confiance fort limitée (4).

<sup>(1)</sup> J'extrais le passage suivant d'une Note que M. l'amiral Mouchez a bien voulu me remettre :

<sup>«</sup> Les équatoriaux avaient été construits en vue principalement de l'observation des contacts et très légèrement montés, afin d'en faciliter le transport. Il en est résulté que, à Saint-Paul surtout, où le vent a été très violent pendant toute la durée du passage, la lunette oscillait avec une rapidité et une continuité telles, qu'il était extrêmement difficile, impossible même à certains moments, de faire usage du micromètre. L'étendue des oscillations, qui s'élevait souvent à quinze ou vingt secondes, atteignait même, pendant les rafales, plusieurs minutes. Il aurait peut-être mieux valu laisser de côté, dans le Rapport imprimé, un grand nombre de mesures douteuses, mais j'ai préféré publier intégralement toutes les observations faites, bonnes ou mauvaises. »

Les mesures effectuées par M. Turquet, à l'équatorial de 6 pouces, également gênées

» Il m'a paru, cependant, qu'il n'était pas sans intérêt de discuter ces nombreux documents et d'examiner, en considérant comme fortuites les erreurs dont ils peuvent être affectés, quelle valeur probable il en résulte pour la parallaxe solaire. C'est le résultat de cette recherche que j'ai l'honneur de présenter à l'Académie.

» Les mesures micrométriques faites à Saint-Paul et à Pékin peuvent être rangées dans les cinq catégories suivantes :

» α. Mesure de la distance du centre de Vénus au bord voisin du Soleil;

» 

B. Mesure de la distance du bord du Soleil au bord voisin de Vénus;

» y. Mesure de la distance du bord du Soleil au bord opposé de Vénus;

» d. Mesure de la distance des cornes du disque solaire;

» ε. Mesure de la distance entre la corde commune aux deux disques et le bord visible de Vénus.

Les nombres des mesures de chaque espèce que j'ai relevées dans les Rapports imprimés des missions de Saint-Paul et de Pékin sont respectivement: 159, 134, 6, 49, 45; total, 393.

» Voici, pour ces diverses catégories, la forme de l'équation fournie par chaque mesure effectuée :

$$\text{a. } S \, \partial \Pi + \cos \delta \, \partial X + \sin \delta \, \partial Y - \delta \rho \qquad - \frac{d D}{d t} \, \partial \Pi + \Delta_o - \Delta_p = 0,$$

$$\beta. \ \ \delta\Pi + \cos\delta \ \delta X + \sin\delta \ \delta Y - \delta\rho + \delta\rho' - \frac{dD}{dt} \ \delta L + \Delta_o' - \Delta_p' = 0,$$

$$\gamma. \ \ \mathbf{S} \ \partial \Pi + \cos \delta \ \delta \mathbf{X} + \sin \delta \ \partial \mathbf{Y} - \partial \rho - \delta \rho' - \frac{d\mathbf{D}}{dt} \ \partial \mathbf{L} + \boldsymbol{\Delta}_o'' - \boldsymbol{\Delta}_p'' = \mathbf{0},$$

$$\delta. \quad \delta \, \delta \Pi + \cos \delta \, \delta X + \sin \delta \, \delta Y - \frac{2 \, D_p \, \rho_p}{A} \, \delta \rho - \frac{2 \, D_p \, \rho_p'}{B} \, \delta \rho' - \frac{d D}{dt} \, \delta L + \frac{D_p^3}{2 \, AB} (c_o^2 - c_p^2) = 0 \,,$$

$$\varepsilon. \quad \mathbf{S}\,\partial \mathbf{\Pi} + \mathbf{\cos}\delta\,\partial \mathbf{X} + \mathbf{\sin}\delta\,\partial \mathbf{Y} - \frac{2\,\mathbf{D}_p\rho_p}{\mathbf{A}}\,\partial \rho - \frac{2\,\mathbf{D}_p(\mathbf{D}_p - \rho_p')}{\mathbf{A}}\,\partial \rho' - \frac{d\mathbf{D}}{dt}\,\partial \mathbf{L} + \frac{2\,\mathbf{D}_p^2}{\mathbf{A}}(k_o - k_p) = \mathbf{0}\,.$$

par le vent, ont été contrariées, en outre, par l'arrêt du mouvement d'horlogerie, d'où résultait la nécessité de déplacer la lunette à la main.

Quant aux observateurs de Pékin, s'ils n'ont pas eu à subir des vents aussi violents, on voit néanmoins, par les termes du Rapport de M. Fleuriais, qu'ils ont été médiocrement satisfaits de leurs mesures micrométriques. « Ces documents », dit M. Fleuriais (p. 201 du Rapport sur la mission de Pékin), « ne sont malheureusement pas de nature à inspirer une bien grande confiance; les ondulations d'une part, l'action trop brutale des mouvements de rappel de la lunette d'autre part, ont rendu l'obtention de ces mesures chose fort délicate. »

La même opinion se trouve exprimée dans les Notes de M. Bellanger sur les observations faites par lui à l'équatorial de 6 pouces (p. 205 du même Rapport).

» Les notations S,  $\delta$ ,  $\frac{dD}{dt}$ ,  $\partial\Pi$ ,  $\partial X$ ,  $\partial Y$ ,  $\partial \rho$ ,  $\partial \rho'$ ,  $\partial L$  conservent la signification que je leur ai attribuée dans ma précédente Communication (¹); les trois premières de ces quantités sont prises dans le Recueil de nombres pouvant servir à la discussion des observations du passage de Vénus en 1874 (Additions à la Connaissance des Temps pour 1878); elles se rapportent à l'heure t de l'observation exprimée en temps moyen de Paris et obtenue à l'aide de la longitude provisoire admise pour la station dans le Recueil cité. Les longitudes définitives de Saint-Paul et de Pékin, qui ont été adoptées dans les calculs dont je présente ici les résultats, sont respectivement  $5^h$  om, 73 et  $7^h$   $36^m$ , 39; il en résulte pour  $\partial L$  les valeurs correspondantes — om, 20 et — om, 18.

» J'appelle, pour l'heure t et pour le lieu de l'observation,

 $\rho_p$ le demi-diamètre apparent calculé du Soleil,

ρ'<sub>p</sub> le demi-diamètre apparent calculé de Vénus,

D, la distance calculée des centres de ces deux astres,

 $\Delta_p$  la distance calculée du centre de Vénus au bord voisin du Soleil,

Δ'<sub>p</sub> la distance calculée du bord du Soleil au bord voisin de Vénus,

Δ'', la distance calculée du bord du Soleil au bord opposé de Vénus,

c, la distance calculée des cornes,

 $k_p$  la distance calculée du bord visible de Vénus à la corde commune aux deux disques.

» De ces 8 quantités, les trois premières s'obtiennent à l'aide des Tables et des formules du *Recueil*; les cinq autres se calculent, ainsi que les nombres A et B, par les formules suivantes :

$$\begin{split} \Delta_p &= \rho_p - \mathcal{D}_p, \quad \Delta_p' = \rho_p - \rho_p' - \mathcal{D}_p, \quad \Delta_p'' = \rho_p + \rho_p' - \mathcal{D}_p, \\ c_p^2 &= \frac{(\rho_p + \rho_p' + \mathcal{D}_p)(\rho_p + \rho_p' - \mathcal{D}_p)(\mathcal{D}_p + \rho_p - \rho_p')(\mathcal{D}_p - \rho_p + \rho_p')}{\mathcal{D}_p^2}, \\ k_p &= \frac{(\rho_p + \rho_p' - \mathcal{D}_p)(\mathcal{D}_p + \rho_p - \rho_p')}{2 \mathcal{D}_p}, \quad \mathbf{A} = \mathcal{D}_p^2 + \rho_p^2 - \rho_p'^2, \quad \mathbf{B} = \mathcal{D}_p^2 - \rho_p^2 + \rho_p'^2. \end{split}$$

Je représente enfin par  $\Delta_o$ ,  $\Delta'_o$ ,  $\Delta''_o$ ,  $c_o$ ,  $k_o$  les valeurs mesurées par les observateurs des quantités dont les valeurs calculées ont été appelées  $\Delta_p$ ,  $\Delta'_p$ ,  $\Delta''_p$ ,  $c_p$ ,  $k_p$ .

» M. l'amiral Mouchez exprime, dans son Rapport, l'opinion que, parmi les mesures micrométriques, celles de la distance des cornes, si elles avaient pu se faire dans de bonnes conditions, seraient particulièrement propres à

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, séance du 7 mars 1881.

conduire à une détermination précise de la parallaxe. J'ai voulu, pour ce motif, examiner d'abord ce que donneraient les mesures de ce genre employées séparément.

- » Les 49 équations qu'elles fournissent ont été partagées en 12 groupes composés chacun d'équations correspondant à des observations faites dans une même station à des instants voisins les uns des autres. Celles d'un même groupe ont été ajoutées ensemble et la somme a été divisée par leur nombre. J'ai obtenu ainsi 12 équations normales que j'ai traitées par la méthode des moindres carrés, en attribuant à chacune d'elles un poids égal au nombre des mesures qui ont servi à la former.
  - » Les valeurs des inconnues données par ce calcul sont

$$\delta X = +12'',75$$
,  $\delta Y = +32'',09$ ,  $\delta \rho = +27'',19$ ,  $\delta \rho' = +0'',16$ ,  $\delta \Pi = -0'',14$ ;

il s'ensuivrait pour la parallaxe solaire le nombre 8",86-0",14=8",72. Mais les valeurs énormes et évidemment inadmissibles de  $\delta X$ ,  $\delta Y$ ,  $\delta \rho$  montrent assez qu'on ne peut avoir aucune confiance dans ce résultat. En effet, si l'on cherche les différences que ces corrections laissent subsister entre les distances mesurées et les distances calculées, différences que je désignerai, pour abréger, par le nom de résidus (observation moins calcul), on trouve que la moyenne des valeurs absolues de ces résidus s'élève à près de 2"; 11 d'entre eux surpassent 3", et il y en a même un qui atteint 7",85. Il faut donc que, parmi les distances des cornes mesurées, il y en ait un assez grand nombre dont l'erreur se monte à plusieurs secondes. Cette conclusion n'a rien qui doive surprendre, si l'on songe aux conditions défavorables dans lesquelles les observations ont été faites.

» J'ai examiné ensuite ce que l'on trouverait en combinant ensemble les 393 équations correspondant à toutes les mesures micrométriques, sans distinction. En suivant une marche analogue à celle que je viens d'indiquer, j'en ai déduit, comme valeurs probables des inconnues,

$$\delta X = -o'', 23, \ \delta Y = -8'', 37, \ \delta \rho = -8'', 83, \ \delta \rho' = +o'', 55, \ \delta \Pi = +o'', 46,$$

d'où la parallaxe 9'', 32. Les valeurs de  $\delta Y$  et de  $\delta \rho$  sont encore trop grandes pour être admises; quant aux 393 résidus correspondant à ces nouvelles déterminations des inconnues, ils varient de -6'', 33 à +8'', 71, et la moyenne de leurs valeurs absolues est 1'', 36; 33 d'entre eux surpassent 3'', abstraction faite du signe. Il est naturel de penser que les

mesures correspondant à ces 33 résidus sont au nombre des moins exactes et qu'en les éliminant du calcul on parviendra à mieux représenter les autres.

- » J'ai donc repris le travail en mettant de côté les 33 observations dont il vient d'être question et parmi lesquelles figurent 20 mesures de distance des cornes. Onze de ces dernières ont été prises à Saint-Paul, sous le coup de violentes rafales.
- » Le nombre des mesures à utiliser étant ainsi réduit à 360, un calcul pareil au précédent m'a donné

$$\delta X = +o'', 95, \quad \delta Y = -4'', 26, \quad \delta \rho = -4'', 93,$$
  
 $\delta \rho' = +o'', 68, \quad \delta \Pi = +o'', 28,$ 

d'où la parallaxe 9", 14. Les résidus se sont alors trouvés compris entre -3", 42 et +3", 16; la moyenne de leurs valeurs absolues s'est abaissée à 1", 02.

» Sur les 360 résidus, il y en a 44 dont les valeurs numériques surpassent 2"; si l'on met encore de côté les observations correspondantes et qu'on reprenne le calcul avec les 316 mesures restantes, on trouve

$$\partial X = +2'', 13, \quad \partial Y = +0'', 54, \quad \partial \rho = -0'', 57,$$
  
 $\partial \rho' = +0'', 31, \quad \partial \Pi = +0'', 15,$ 

d'où résulte pour la parallaxe la valeur 9'', 01. Les résidus sont alors compris entre -1'', 98 et +3'', 15, la moyenne de leurs valeurs absolues étant 0'', 80.

» Enfin, 4 de ces 316 résidus surpassant encore 2", j'ai fait un dernier calcul en excluant les 4 mesures correspondantes. Les 312 équations fournies par les observations restantes ont été partagées en 55 groupes qui ont donné autant d'équations normales, et celles-ci, traitées par la méthode des moindres carrés, ont conduit aux valeurs suivantes, auxquelles nous nous arrêterons:

$$\delta X = + 1'', 96, \quad \delta Y = + 0'', 56, \quad \delta \rho = -0'', 56,$$
  
 $\delta \rho' = + 0'', 23, \quad \delta \Pi = + 0'', 19,$ 

d'où la parallaxe 9",05. Telle est la valeur probable de la parallaxe solaire à laquelle on parvient, quand on rejette, parmi les 393 mesures micrométriques effectuées à Saint-Paul et à Pékin, celles, au nombre de 81, qui paraissent affectées des erreurs les plus considérables. Les valeurs numé-

riques des résidus correspondant aux 312 observations conservées ont pour moyenne o'',78; les résidus extrêmes sont -1",98 et +2",15.

» On voit que ces observations s'accordent encore passablement, malgré les circonstances défavorables dans lesquelles elles ont été faites, et il semble permis d'espérer qu'à l'aide d'instruments doués d'une stabilité plus grande, on pourra, en effectuant de nombreuses mesures micrométriques pendant le passage de 1882, arriver à une détermination assez exacte de la parallaxe solaire. »

ASTRONOMIE. — Note sur les mesures micrométriques du passage de Vénus sur le Soleil; par M. Mouchez.

« A la suite de la Communication que vient de faire notre éminent confrère M. Puiseux sur les observations micrométriques du passage de Vénus de 1874 et au moment où l'on s'occupe des préparatifs de l'observation du prochain passage, je crois opportun de résumer brièvement ce qui paraît résulter des observations faites à Saint-Paul et à Pékin et ce qu'elles semblent conseiller pour la prochaine observation de 1882.

» Il paraît bien démontré aujourd'hui que la méthode de Halley ne peut pas donner, dans la pratique, le degré de précision qu'elle comporterait si les contacts géométriques des deux astres étaient réellement observables; mais les phénomènes lumineux très variés et complexes qui surviennent quand les bords sont très rapprochés et qui permettent de voir déjà l'auréole de Vénus très nettement dessinée à un demi-diamètre de cette planète en dehors du Soleil transforment ces contacts en une série de phases successives, variant à chaque instant, sans solution de continuité, déformant le bord du Soleil et laissant un très grand doute sur le moment qu'il faut choisir comme étant celui des contacts réels; ce doute est au moins de quatre à cinq secondes pour des observateurs très exercés, munis de bons instruments, mais il peut, dans d'autres circonstances, être de dix, quinze ou vingt secondes. Il ne semble donc guère possible de restreindre davantage, par l'application de cette méthode, les limites de l'incertitude de o",2 environ qui existe encore sur la parallaxe solaire; la méthode des contacts de Halley, exclusivement employée jusqu'ici pour l'observation du passage de Vénus, a très probablement donné tout le degré d'exactitude qu'elle comporte. Pour les observateurs qui aperçoivent l'auréole de Vénus, les deux cornes sont réunies plusieurs secondes avant le deuxième contact; pour ceux qui aperçoivent la goutte noire, les deux cornes restent au contraire séparées plusieurs secondes après le deuxième contact. Erreur en sens contraire qui doit avoir la plus fâcheuse influence sur le résultat, quand on compare entre elles deux observations si différemment altérées par des phénomènes lumineux et des défauts d'instrument. Il est dès lors nécessaire, dans le prochain passage, tout en observant encore les contacts, d'essayer les mesures micrométriques, qui, non recommandées jusqu'ici, paraissent cependant devoir donner de meilleurs résultats, d'après l'expérience, toute incomplète qu'elle soit, faite à Saint-Paul et à Pékin, et d'après la grande précision que nos instruments modernes permettent d'obtenir dans ce genre de mesures quand ils sont entre les mains d'astronomes exercés.

- » Le diamètre de Vénus emploie près de vingt minutes à traverser le bord du Soleil; pendant tout ce temps, l'échancrure offre des variations rapides et faciles à mesurer. Il existe surtout deux périodes favorables, de trois à quatre minutes chacune, où les cornes étant très nettement dessinées, leur distance varie de 5″ à 12″ environ par minute, variation très grande, comparée à la marche relative des deux astres, qui n'est guère alors que de 2″ à 3″ par minute: en dehors de l'orbite de la Lune, aucun phénomène céleste n'offre une variation géométriquement définissable aussi rapide. En mesurant l'échancrure pendant tout le temps du passage de la planète sur le bord du Soleil, à l'entrée et à la sortie, on pourra obtenir deux séries de 50 à 60 pointés, d'où il sera possible de conclure, avec une très grande précision, soit l'heure du passage du centre de Vénus sur le bord du Soleil, soit la distance des centres des deux astres, si l'on suppose les demi-diamètres parfaitement déterminés.
- » La comparaison de l'observation en deux lieux différents du passage du centre de la planète sur le bord du Soleil reviendrait à l'application de la méthode de Halley, affranchie des erreurs produites par les phénomènes lumineux qui rendent les contacts géométriques impossibles à bien déterminer.
- » Outre les mesures de l'échancrure, ou distance des cornes, on pourra obtenir un très grand nombre de mesures directes de la distance des bords, 600 ou 800 peut-être, si le ciel reste favorable tout le temps du passage; elles pourront aussi concourir très utilement à la détermination de la parallaxe, avec une approximation au moins aussi grande que celle des contacts, si l'on en juge d'après les observations de Saint-Paul et de Pékin, faites dans de très mauvaises conditions.
  - » Le procédé ne doit pas être jugé d'après les écarts trop grands qu'a

quelquefois rencontrés M. Puiseux, et qui sont trop faciles à expliquer. L'Académie doit se rappeler, en effet, que nos équatoriaux n'avaient pas été disposés pour ce genre de mesures, qu'on n'avait pas jugé utile de nous recommander, et qu'à Saint-Paul les observations ont été faites exactement au moment du passage du centre d'un violent cyclone, pendant la courte éclaircie qui accompagne la plus grande dépression barométrique. Si des observations faites dans des conditions tellement mauvaises, qu'un astronome de profession aurait peut-être trouvé inutile de les faire, ont pu fournir à M. Puiseux une valeur de la parallaxe solaire fort près de la moyenne générale, il semble évident que ce procédé, qui n'avait pas encore été employé, doit être fortement recommandé aux observateurs de 1882, d'autant plus que, si l'on ne s'occupe pas de ce travail pendant la durée du passage, on n'a rien à faire pendant les quelques heures que la planète reste sur le disque du Soleil.

» La Commission du passage de Vénus fait exécuter un appareil de passage artificiel qui reproduira toutes les circonstances géométriques du phénomène tel qu'on l'observera et qui sera très prochainement installé à l'Observatoire; il va servir à déterminer la disposition la plus convenable à donner au micromètre, et il servira également à l'exercice des observateurs qui doivent faire partie des missions en voie de formation. Ils pourront se familiariser non seulement au maniement du micromètre, mais aussi à l'aspect des diverses phases géométriques du phénomène, et se préparer ainsi à faire des observations parfaitement comparables entre elles. »

# MÉCANIQUE CÉLESTE. — Note sur les méthodes de Wronski; par M. Yvon Villarceau (¹).

« Dans la Réforme des Mathématiques (t. I, p. 163), Wronski distingue deux systèmes de Mécanique céleste, qu'il appelle science du désordre et science de l'ordre. Le premier est celui des analystes qui se sont occupés avant lui de la Mécanique céleste; l'autre est celui qu'il propose de substituer à l'ancien, c'est-à-dire au système qui continue d'avoir cours dans la science.

» Ce géomètre a jugé utile de développer les deux systèmes, qu'il carac-

<sup>(1)</sup> Lue au Bureau des Longitudes, dans sa séance du 23 mars 1881. Le Bureau a décidé, dans la même séance, que cette Note et le Mémoire à l'appui seront insérés dans ses Annales.

<sup>108</sup> 

térise par les équations différentielles auxquelles ils donnent lieu : le nouveau système est représenté par les équations (197), et l'ancien par les équations (198). Il nous informe qu'il a fait l'application de l'un et de l'autre à la théorie de la Lune. Voici comment il s'exprime (p. 166, dernière ligne) :

« Nous avons ainsi employé les deux systèmes pour offrir, d'une part, une immédiate vérification des résultats, par leur concordance dans ces deux systèmes, et, de l'autre part, une preuve de l'extrème simplicité de la nouvelle et véritable Mécanique céleste, par sa comparaison avec les inextricables complications de la fausse Mécanique céleste que l'on a poursuivie jusqu'à ce jour. »

#### » Un peu plus loin, il ajoute:

- « Tout ce que nous pouvons dire ici concernant la fausse théorie de la Science actuelle, c'est que l'orbite de la Lune, qui y résulte des prétendues perturbations causées par le Soleil, n'est nullement identique avec l'orbite variable que découvre la vraie théorie par l'influence téléologique du Soleil. »
- » Deux faits ressortent de ces citations, l'un établissant l'accord des résultats définitifs des deux systèmes, l'autre faisant ressortir une grande différence dans les moyens d'obtenir ces résultats. Il est clair que l'expression de concordance, dont se sert Wronski, s'applique exclusivement aux expressions des coordonnées de la Lune en fonction du temps. L'ancien et le nouveau système seraient donc également exacts, et les résultats ne différeraient que par la forme, circonstance qui néanmoins mérite toute l'attention des astronomes; puisque certaine méthode, se rapportant à l'ancien système, exigerait le calcul de deux mille termes, au moins, pour obtenir les trois coordonnées de la Lune à un instant donné. Nous devons exprimer ici le regret que le travail de Wronski, sur la théorie lunaire, soit resté à l'état de manuscrit, et de ne pouvoir opposer, à ce chiffre de deux mille termes, un autre chiffre de beaucoup inférieur et qui conduirait à des résultats bien plus pratiques. Toutefois, Wronski nous informe encore qu'il a fait, en cette circonstance, l'application de ses méthodes d'intégration: or, les exemples qu'il a donnés, d'autres applications des mêmes méthodes, peuvent faire présumer des solutions avantageuses.
- » Le second point que nous avons à examiner est celui qui concerne la grande différence des orbites dans les deux systèmes, différence qui semblerait tout d'abord inconciliable avec la concordance des résultats définitifs. Comme les géomètres de l'ancien système, Wronski fait usage de la méthode de variation des constantes arbitraires ou des éléments de

l'orbite, mais il en fait un usage différent. Dans un système de trois équations différentielles du second ordre, on n'a, pour déterminer les variations des six constantes arbitraires, que trois conditions à remplir : celles de satisfaire aux trois équations différentielles du second ordre. Le problème reste donc indéterminé. Les géomètres ont depuis longtemps levé l'indétermination, en s'imposant la condition suivante : ils veulent que, par un choix convenable des constantes arbitraires, non seulement les expressions des coordonnées aient la même forme dans les deux cas de mouvement troublé et de mouvement non troublé. mais qu'il en soit de même à l'égard des dérivées premières des coordonnées ou des composantes des vitesses parallèles aux axes fixes. Ainsi se trouvent déterminées, pour les géomètres, les variations différentielles des six constantes arbitraires. C'est là, assurément, une solution très correcte et très élégante; mais ne pourrait-on pas satisfaire aux mêmes conditions et d'une manière beaucoup plus simple, en choisissant convenablement les constantes? Tel est le but que s'est proposé Wronski, bien qu'il n'ait pas énoncé lesdites conditions. La préférence devra, ce nous semble, être accordée à celui des systèmes qui se prêtera le mieux aux intégrations à effectuer et qui exigera le moins de travail pour parvenir à un même degré de précision.

» Les méthodes de Wronski sont-elles exactes? On pourrait en douter, puisqu'elles n'ont donné lieu à aucune application de la part des astronomes ou des analystes. Il n'est pas nécessaire de rappeler les éloges donnés à ce géomètre par les commissaires de l'Académie des Sciences, lorsqu'ils ont eu à juger la haute valeur de la loi suprême des Mathématiques, pour justifier l'intérêt que peuvent présenter les travaux ultérieurs du même auteur.

» Nous ne pouvons croire à l'indifférence des astronomes à l'égard des progrès de la Mécanique céleste, et nous nous expliquons fort bien, les ayant éprouvées nous-mêmes, les grandes difficultés qui s'offrent au lecteur le moins défavorablement prévenu contre les idées de Wronski.

» Après avoir, à plusieurs reprises, entrepris et abandonné l'étude des méthodes de Wronski, relatives à la Mécanique céleste, nous avons fini, cependant, par nous rendre compte de ce qui peut avoir un véritable intérêt, pour les astronomes-géomètres, dans les travaux publiés par Wronski sur cette matière. L'objet de la présente Note est d'exposer sommairement le résultat de nos recherches.

- » Les deux méthodes, ancienne et nouvelle, ont cela de commun: l'auteur, au lieu de considérer les projections des forces perturbatrices sur des axes arbitraires et de directions fixes, s'attache à effectuer les projections sur trois axes mobiles, dont l'un coïncide avec le rayon vecteur, le deuxième situé dans le plan de l'orbite et perpendiculaire au précédent, le troisième perpendiculaire aux deux autres.
- » L'objet principal du développement de l'ancienne méthode est uniquement d'introduire, dans les équations différentielles du mouvement, les trois projections ou composantes des forces perturbatrices que nous venons d'indiquer. Nous n'essayerons pas de faire comprendre comment procède Wronski pour dégager les valeurs des différentielles des éléments de l'orbite : nous avons dû renoncer nous-même à le comprendre. Comme il importait surtout de vérifier l'exactitude des résultats, nous avons appliqué directement la méthode de la variation des constantes arbitraires.
- » Voici ce que nous sommes parvenu à élucider à l'égard de l'ancienne méthode. Nous avons trouvé, en tenant un compte exact de la différence des notations, que les expressions différentielles du demi-grand axe, de l'excentricité et de la longitude du périhélie (¹) déduites par Wronski s'accordent exactement avec les expressions en usage. Il n'est pas question de la longitude moyenne de l'époque, attendu que la longitude vraie, qu'elle sert à déterminer, est exprimée par une intégrale basée sur le principe des aires, que Wronski range avec les autres intégrales à traiter suivant ses méthodes.
- » Quant aux éléments qui servent à déterminer la situation du plan variable de l'orbite, nous en trouvons, sous la marque (70) des Prolégomènes du Messianisme, des expressions différentielles où figure la moyenne arithmétique des vitesses de l'astre au périhélie et à l'aphélie. Au sujet de ces équations, Wronski fait cependant cette remarque (p. 137): les expressions (70) « sont rigoureusement exactes, pourvu que, lorsqu'il s'agit de cette » exactitude rigoureuse, on y substitue la vitesse vraie v à la place de la vi-» tesse moyenne «...». Or je me suis assuré que les formules de Wronski, même corrigées suivant ses indications, sont inexactes. Suivant nous, il faudrait, pour en corriger l'erreur, multiplier les éléments différentiels de Wronski par le facteur

 $\sqrt{1 + 2e \cos \varphi + e^2}$   $1 + e \cos \varphi$ 

<sup>(</sup>¹) Les formules de Wronski contiennent la longitude de l'aphélie, au lieu de celle du périhélie.

où φ désigne l'anomalie vraie et e l'excentricité. Ce facteur diffère très peu de l'unité, dans le cas des faibles excentricités, et il affecte la composante des forces perturbatrices suivant la normale au plan de l'orbite, en sorte que l'erreur commise, dans le cas de la théorie lunaire, peut se réduire à fort peu de chose; mais il y a là une erreur théorique dont l'origine nous paraît être dans la trop facile tendance de Wronski à s'appuyer sur des considérations philosophiques quand cela n'est nullement nécessaire. Ces considérations peuvent être fort utiles pour asseoir solidement les bases d'une science qui n'est pas si absolument rationnelle qu'on aime à se le figurer; mais elles ne peuvent offrir ultérieurement d'autres avantages, que de guider quelquefois dans la recherche d'une solution difficile, et sous la condition de ne tolérer aucune dérogation aux principes admis. Comment donc Wronski a-t-il pu commettre l'erreur que nous signalons? Voici comment procède notre auteur. On lit (p. 291 des Prolégomènes du Messianisme):

- « D'abord, pour établir le Canon astronomique, il suffit de considérer l'angle indéfiniment petit  $d\rho$  de la rotation qu'éprouve constamment, dans le temps indéfiniment petit dx (au lieu de dt), le plan de l'orbite sur le rayon vecteur r, par suite de l'influence principale de la susdite force perturbatrice, dont l'action est perpendiculaire à ce plan... Or cet angle de rotation est... (suit la valeur de  $d\rho$ ), et c'est là le principe ou la loi qui régit le Canon astronomique dont il s'agit. »
- » On remarquera que Wronski ne démontre pas sa prétendue loi : il se borne à donner la formule qui la représente. C'est là le point de départ de l'erreur que nous signalons et que l'on corrigerait par l'application du facteur indiqué plus haut. Mais, nous le répétons, cette erreur ne doit avoir qu'une faible influence dans la théorie de la Lune. Ajoutons que les formules qui règlent la situation de l'orbite dans l'ancien et le nouveau système sont identiques.
- » Passons actuellement à l'examen de la nouvelle méthode. Ici, comme dans l'autre, Wronski fait usage des composantes des forces perturbatrices suivant les trois axes mobiles. Pour établir les équations différentielles des trois éléments du mouvement, dans le plan de l'orbite, qu'il suffit de considérer, nous ne pouvons, par le motif déjà énoncé, exposer les démonstrations de Wronski; nous nous bornerons à indiquer les deux points qui nous semblent caractériser la nouvelle méthode. Le premier est le résultat d'une simple remarque: l'action solaire, dirigée suivant le rayon vecteur, s'ajoute algébriquement avec la composante des forces perturbatrices suivant ce rayon; au

lieu de rejeter cette composante, pour la ranger avec la seconde dans les termes de l'ordre des perturbations, Wronski la maintient jointe à l'action solaire. Le second point est relatif à la considération de la moyenne arithmétique w des vitesses aux deux extrémités du grand axe de l'orbite. Le produit de cette vitesse w et du demi-paramètre p est égal à la constante des aires. Telles sont : p et w, les constantes variables que l'auteur de la nouvelle méthode substitue au demi-grand axe et à la constante des aires. Cela est évidemment permis.

» Partant donc de ces deux données, nous avons formé l'expression de la dérivée seconde du rayon vecteur par rapport au temps, et nous en avons déduit l'expression rigoureusement exacte de la dérivée première, puis l'équation différentielle, également exacte, de l'orbite, en coordonnées polaires. Admettant pour solution l'équation ordinaire de cette orbite, sous la condition d'y considérer les constantes comme variables, nous en avons déduit une équation de condition entre les variations du demi-paramètre p, de l'excentricité e et de la longitude  $\varpi$  du périhélie.

» Cette condition étant supposée satisfaite, nous vérifions que le rayon vecteur et la longitude, ainsi que leurs dérivées premières, conservent la même forme, en fonction des éléments, que dans le mouvement elliptique.

- » Une seconde équation entre les constantes est fournie par leur relation avec l'excentricité. Ces deux équations de condition permettent d'exprimer les différentielles de l'excentricité et de la longitude du périhélie, en fonction des différentielles de p et w; celles-ci s'expriment d'ailleurs au moyen des composantes des forces perturbatrices suivant les axes situés dans le plan de l'orbite, en sorte qu'il ne reste plus rien d'arbitraire : les différentielles des trois constantes p, e,  $\pi$  se trouvent ainsi entièrement déterminées.
- » Nous avons comparé nos résultats avec ceux de Wronski, et constaté leur parfaite conformité. Comme dans l'autre méthode, notre géomètre évite d'introduire la variation de la longitude moyenne de l'époque. Enfin, les éléments qui fixent la position du plan de l'orbite se déterminent par les mêmes formules que dans l'ancienne méthode.
- » Il suffit d'un simple coup d'œil pour constater la simplicité remarquable des expressions différentielles que fournit la nouvelle méthode, comparée aux anciennes.
- » Ici se bornent nos investigations. Elles établissent que, sauf une minime erreur, facile à corriger, les formules de Wronski sont parfaitement

exactes. Nous serions heureux que cette constatation pût déterminer quelque astronome-géomètre à poursuivre l'application des méthodes de Wronski à la théorie de la Lune. On y trouverait sans doute la solution des difficultés qui ont empêché les tentatives de Delaunay et de ses prédécesseurs d'aboutir à un résultat complet, sous le double point de vue théorique et pratique.

» A ceux qui voudraient entreprendre un pareil travail, nous donnerions le conseil de consulter, s'il est possible, les manuscrits laissés par Wronski. A en juger par les travaux qu'il a publiés, on peut être certain de trouver là une mine précieuse de développements analytiques; très correctement exécutés. On profiterait ainsi de l'expérience acquise par l'auteur de la nouvelle méthode, et l'on se trouverait en présence de calculs faciles à vérifier et à compléter, si l'auteur n'a pas entièrement achevé son travail. »

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Sur la photométrie photographique et son application à l'étude des pouvoirs rayonnants comparés du Soleil et des étoiles; par M. J. JANSSEN.

- « Les applications scientifiques de la Photographie ont pris une telle importance, spécialement en Astronomie, qu'il y a actuellement un intérêt capital à introduire dans cet art les méthodes rigoureuses de la Science, afin de le rendre capable, non plus seulement d'enregistrer les phénomènes lumineux, mais d'en donner la mesure précise, en un mot de créer une Photographie photométrique.
- » C'est le but que je me suis proposé, et que je poursuis depuis plusieurs années.
- » L'intervention de la Photographie dans les mesures photométriques présente un très grand intérêt.
- » D'une part, cette méthode permet aujourd'hui non seulement l'enregistrement de tous les rayons visibles, mais elle atteint encore ces radiations ultra-violettes qui nous donnent des notions si précieuses sur la température des corps.
- » Mais l'avantage le plus précieux de la Photographie consiste dans la permanence des résultats obtenus. Tandis que les comparaisons photométriques entre deux sources lumineuses sont essentiellement fugitives et exigent la présence simultanée de ces sources, la Photographie fournira des termes permanents de comparaison qui pourront être comparés quand on voudra et qu'on pourra même léguer à l'avenir. En outre, par l'admirable propriété de la plaque sensible, de permettre l'accumulation presque indé-

finie des actions lumineuses, la nouvelle méthode permettra la comparaison et l'étude de radiations d'une faiblesse extrème, inaccessibles à nos moyens actuels.

- » Le phénomène photographique final, provoqué par l'action des radiations actives, consiste, pour les procédés actuels, dans un dépôt métallique sur la plaque. On ne pourrait songer à peser ce dépôt: les quantités de matière en jeu sont trop faibles. Il est plus simple et plus naturel de demander l'élément de mesure au degré d'opacité plus ou moins grand de ce dépôt métallique, puisque c'est par lui que sont constituées les images engendrées par la lumière.
  - » C'est ce que nous avons fait.
- » Nous avons ensuite cherché un instrument qui pût donner les bases des rapports qui existent entre l'intensité d'une radiation et le degré d'opacité du dépôt qu'elle provoque.
- » Après diverses recherches, nous avons été conduit aux dispositions très simples de l'instrument dont nous donnons la disposition essentielle, et que nous nommons le photomètre photographique.
- » Cet instrument consiste essentiellement en un châssis pouvant recevoir une plaque sensible devant laquelle un mécanisme fait passer, d'un mouvement uniforme et mesuré, un obturateur percé d'une fenêtre, qui règle l'action lumineuse sur la plaque, et dont la forme est variable avec les effets qu'on veut obtenir.
- » Le mouvement de l'obturateur est rendu uniforme, soit par un mouvement d'horlogerie pour les mouvements lents, soit par des ressorts, agissant dans des conditions spéciales, pour les mouvements rapides. Dans ce dernier cas, la vitesse est mesurée par un diapason.
- » Si l'on place dans le châssis une plaque sensible, et qu'on fasse passer devant elle la fenêtre de l'obturateur, on obtient une teinte uniforme sur toute la surface de la plaque quand la fenêtre a la forme d'un rectangle; mais, si la forme de cette fenêtre est celle d'un triangle, la teinte de la plaque décroîtra du bord qui correspond à la base du triangle vers le bord opposé, et, de plus, la loi du décroissement d'intensité de ces teintes exprimera celle qui les lie aux décroissements de l'intensité de la source, décroissements qui sont donnés par la forme même de la fenêtre.
- » En donnant à la fenêtre des ouvertures triangulaires de divers angles, on obtiendra les séries de teintes qui correspondent à des intensités variées et liées entre elles de la lumière.
  - » L'instrument permet de constater immédiatement que l'opacité du

dépôt photographique ne reste pas proportionnelle à l'intensité lumineuse dès que cette intensité s'accroît notablement, car, si l'on superpose en sens opposés deux plaques semblables obtenues avec la même ouverture triangulaire, on constate qu'elles ne présentent pas une teinte uniforme, mais, au contraire, qu'elles montrent une augmentation d'opacité vers le milieu, ce qui démontre que le dépôt photographique n'augmente pas aussi rapidement que l'intensité lumineuse.

» Pour mesurer les rapports de sensibilité de deux plaques photographiques d'origines différentes, il suffit de les mettre l'une à la suite de l'autre dans le châssis du photomètre et de donner la pose par la fenêtre triangulaire. Les points où les plaques présenteront la même opacité seront rapportés aux points de la fenêtre qui leur correspondent, et le rapport des ouvertures en ces points exprimera le rapport des sensibilités. On trouve ainsi que les nouvelles plaques au gélatino-bromure d'argent qu'on prépare actuellement peuvent être jusqu'à vingt fois plus sensibles que les plaques collodionnées au procédé humide.

» On peut, aussi facilement, chercher les rapports des intensités photogéniques de deux sources différentes. Il suffira de les faire agir successivement sur deux plaques semblables. Les points d'égale teinte dans ces plaques conduiront, comme tout à l'heure, à l'expression du rapport cherché.

» Enfin l'on pourra aussi simplement vérifier, par la Photographie, les principales lois de la Photométrie.

» Mais il y a ici un élément nouveau et fort important de mesure : c'est celui de la durée des actions. Quand deux sources d'inégale intensité ont accompli sur la même plaque un travail photographique égal, leurs intensités sont dans le rapport inverse des temps qu'elles ont respectivement employés.

» Il est évident, en effet, que, pour accomplir un même travail dans des conditions identiques, il faut la même somme d'énergie radiante.

» On vérifie le principe au photomètre, en prenant une fenêtre divisée en deux parties rectangulaires dans le sens de sa hauteur, celle du haut ayant, par exemple, quatre fois l'ouverture de celle du bas. On fait agir sur l'ouverture quadruple une source d'intensité 1 et sur l'ouverture 1 une source d'intensité 4. On constate alors que les teintes sont égales.

» Telle est la disposition générale de l'instrument. Il porte des dispositions spéciales pour les différentes applications qu'on peut lui demander, et notamment lorsqu'il s'agit d'affaiblir ou d'augmenter par des lentilles

de quartz l'intensité de la source radiante. Dans ce résumé, je ne puis entrer dans les détails, qui seront donnés dans le Mémoire.

- » Je viens maintenant à l'une des applications qui ont été faites des principes posés ci-dessus.
- » Application à l'étude des radiations comparées du Soleil et des étoiles. Il est superflu d'insister sur l'importance de cette application. On sait que de tout temps, mais surtout depuis les grands progrès des sciences physiques, les astronomes les plus célèbres ont cherché à obtenir des mesures de la puissance rayonnante des corps célestes.
- » La Photographie, qui, aujourd'hui, peut enregistrer des radiations d'une échelle d'ondulations beaucoup plus étendue que l'échelle oculaire, apportera des éléments nouveaux et de la plus haute importance dans la question.
- » Dans ce travail, je me suis attaché d'abord aux étoiles dont on connaît la parallaxe; Sirius, la Chèvre, Arcturus, etc., ont été l'objet des premières études.
- » La comparaison de la puissance du rayonnement photographique d'une étoile et du Soleil peut être obtenue directement, sans intermédiaire.
- » Il faut déterminer d'abord quelle est la durée d'action du Soleil qui correspond à la variation la plus rapide dans le degré d'opacité des dépôts photographiques. Cette donnée est fournie par le photomètre.
- » Si l'on se sert de plaques au gélatino-bromure d'argent, on trouve que pour remplir cette condition il faut réduire l'action lumineuse de  $\frac{1}{20000}$  à  $\frac{1}{40000}$  de seconde pour l'action directe.
- Pour obtenir sur la plaque sensible une teinte se dégradant uniformément d'un bord à l'autre et formant une échelle bien régulière, on est obligé de donner aux côtés de la fenêtre la forme d'une courbe qui corrige le défaut de proportionnalité entre la grandeur de l'action photogénique et l'opacité du dépôt produit.
- » Nous nommerons échelles solaires ces plaques photographiques présentant des échelles de teintes, obtenues dans des conditions rigoureusement déterminées pour la nature de la couche sensible, le temps de l'action solaire, la hauteur de l'astre, etc.
  - » Il s'agit maintenant d'obtenir des termes analogues pour les étoiles.
- » Ainsi que je le disais à l'Académie dans une autre séance, les images photographiques données par les étoiles ne peuvent fournir des éléments précis de mesure photométrique, à cause de la petitesse et de l'irrégularité de ces images. On en peut tirer des indications générales déjà précieuses sur

la puissance de rayonnement de ces astres, mais ces résultats échappent à toute mesure.

- » Il faut obtenir avec l'étoile une image assez grande et de teinte mesurable, c'est-à-dire qui puisse être comparée à celles que nous avons obtenues du Soleil.
- » Pour obtenir ce résultat, on place le châssis qui contient la plaque photographique à une certaine distance du foyer, comme je le disais dans une précédente séance. Le faisceau conique donné par la lumière de l'étoile est coupé par un plan perpendiculaire à son axe et donne un cercle. Si la lunette ou le télescope est très bon, ce cercle est uniformément éclairé dans toute sa surface, et l'image photographique présente une teinte uniforme qui se prête très bien aux comparaisons photométriques.
- » Sur la même plaque, nous obtenons ainsi de l'étoile une douzaine d'images correspondant à des temps régulièrement croissants. On élimine ainsi les erreurs accidentelles et on obtient plusieurs termes de comparaison avec les échelles solaires
- » Le mouvement de l'instrument, du reste, doit être rigoureusement réglé sur le temps sidéral, pour se prêter à des poses un peu prolongées quand cela est nécessaire.
- » Ici, comme pour le Soleil, toutes les circonstances qui modifient l'in tensité du rayonnement de l'étoile sont notées et appréciées.
- » On voit que dans ces expériences la puissance rayonnante de l'étoile est augmentée dans le rapport du carré du diamètre du miroir télescopique à celui du cercle stellaire. Il y a, bien entendu, à tenir compte des pertes par réflexion.
- » J'ai également une disposition qui permet d'obtenir avec le télescope lui-même, pour le Soleil, des cercles analogues aux cercles stellaires.
- » La série des cercles d'une étoile est alors comparée aux échelles fournies par le Soleil, et chaque cercle pour lequel on trouve une teinte égale dans les échelles fournit les éléments du rapport des intensités photographiques des deux astres.
- » Dans une Communication ultérieure, j'aurai l'honneur de faire connaître les résultats obtenus. Pour Sirius, les conditions étaient dernièrement assez défavorables; cependant on peut déjà prévoir, d'après les premières comparaisons, que ce corps doit avoir un volume considérable, même en admettant un pouvoir radiant, par unité de surface, beaucoup plus élevé que pour notre Soleil. »

THERMOCHIMIE. — Sur l'alcoolate de chloral; par M. Berthelot.

- « 1. J'ai entrepris l'étude thermique de l'alcoolate de chloral (¹) et spécialement la mesure de la chaleur dégagée par l'union de l'alcool et du chloral, donnant naissance à ce composé sous les trois états solide, liquide et gazeux. J'ai opéré sur un échantillon très pur, préparé il y a quatre ans à mon intention par le regretté Personne, et que j'avais conservé depuis cette époque, de façon à l'amener à un état physique stable.
- » 2. L'état initial étant ainsi défini, il s'agissait de choisir un état final toujours identique à lui-même, précaution que les variations de constitution physique et chimique de cet ordre de composés (²) rendent indispensable: j'ai adopté le même état final que pour l'hydrate de chloral, celui de dissolution aqueuse étendue. J'ai montré précédemment qu'un tel état est toujonrs identique à lui-même pour l'hydrate de chloral: car ce composé dégage une quantité de chaleur constante, + 13<sup>cal</sup>, 15 à 16°, en éprouvant une même transformation chimique, par la potasse étendue (³). Or, j'ai vérifié qu'il en est de même de l'alcoolate de chloral en dissolution.
- » Par exemple, j'ai trouvé à 14°, le composé dissous dans 25 fois son poids d'eau et traité, à l'instant même, par KO étendue :

C4 HCl3 O2, C4 H6 O2,	conservé intact depuis quatre ans	+13,40
25	chauffé à 35°, refroidi lentement et dissous.	+13,37
»·	chauffé à 101°, coulé dans l'eau et dissous	
	brusquement	+13,35
b	chauffé à 108°	+13,36

- » La solution aqueuse d'alcoolate de chloral peut donc être regardée comme toujours identique à elle-même, quel qu'en soit l'état antérieur.
- » 3. Ceci posé, j'ai obtenu la chaleur de formation du composé, à diverses températures et dans des conditions diverses, telles que les suivantes :
  - » 1º Alcoolate solide, conservé intact depuis quatre ans.
- » 2° Alcoolate solide, chauffé récemment à une température inférieure à celle de sa fusion, toute surchauffe locale étant évitée.
  - » 3º Alcoolate liquide, un peu au-dessus de sa fusion.

<sup>(1)</sup> Voir mes Recherches sur l'hydrate de chloral (Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. XII, p. 536, et t. XX, p. 521.

<sup>(2)</sup> Id., t. XII, p. 539. (3) Id., t. XII, p. 543.

- » 4° Alcoolate liquide, vers son point d'ébullition.
  - » 5° Alcoolate gazeux.
- » L'alcoolate solide ou liquide était pris sous un poids connu et chauffé dans un tube de verre, sa température donnée par un thermomètre sensible; on plaçait le corps liquide au-dessus du calorimètre et on perçait le tube, de façon à faire écouler immédiatement le liquide dans l'eau: on le recevait sur une feuille de platine suspendue au sein du calorimètre, afin d'éviter qu'il ne se solidifiat au fond de l'instrument; puis on l'y dissolvait.
- » Quant à l'alcoolate gazeux, il était condensé directement et dissous dans l'eau du calorimètre, de façon à céder sa chaleur totale à celle-ci, conformément à la marche suivie pour l'hydrate de chloral.
- » 4. Chalsur de formation de l'alcoolate de chloral solide, à 14°. La dissolution de l'alcoolate de chloral dans vingt-cinq fois son poids d'eau à 14° donne lieu à un phénomène thermique sensiblement nul.
- » D'autre part, on trouve un effet thermique nul, en mélangeant, à équivalents égaux et sous la même dilution, des solutions aqueuses de chloral et d'alcool, faites séparément.
- » Cela étant constaté, la chaleur de combinaison de l'alcool et du chloral pur, formant l'alcoolate, est précisément égale à la somme des quantités de chaleur dégagées par la dissolution de ces deux corps, pris séparément, dans la même proportion d'eau: soit

$$C^4HCl^3O^2$$
 liq.  $+C^4H^6O^2$  liq.  $=C^4HCl^3O^2$ ,  $C^4H^6O^2$  cristall. dég.:  $+2.5+11.9=+14^{Cal}$ , 4.

- » Cette quantité surpasse notablement la chaleur de formation de l'nydrate de chloral à la même température : soit + 12<sup>Cal</sup>, 1.
- » 5. Il résulte de la que l'alcool, mis en présence de l'hydrate de chloral en proportion équivalente, doit déplacer l'eau pour former de l'alcoolate de chloral, en dégageant + 2<sup>cal</sup>, 3.

$$C^{4}HCl^{3}O^{2} + H^{2}O^{2} + C^{4}H^{6}O^{2} = C^{4}HCl^{3}O^{2}, C^{4}H^{6}O^{2} + H^{2}O^{2}.$$

» C'est, en effet, ce que Personne a observé, l'un des procédés de préparation de l'alcoolate étant fondé précisément sur la distillation de l'hydrate de chloral, mélangé avec l'alcool absolu : réaction prévue par les principes thermochimiques, mais en opposition formelle avec les lois de Berthollet. En effet, d'une part, le corps le moins volatil, l'eau, est déplacé par le corps le plus volatil, l'alcool; et, d'autre part, c'est la combinaison la moins volatile (vers 115°), l'alcoolate, qui se forme et distille, tandis que l'hydrate, plus volatil (97°), se décompose. Cependant, la

réaction exige un excès d'alcool pour devenir totale, en raison de la dissociation partielle de l'alcoolate.

» 6. Au contraire, en présence d'un grand excès d'eau et dans les conditions qui vont être décrites, la réaction peut être renversée, comme il arrive en général dans les dissociations. Il suffit de jeter des cristaux d'alcoolate dans une grande masse d'eau pour les voir blanchir et devenir opaques, en se changeant dans l'hydrate, qui tombe au fond du vase. C'est que l'alcoolate renferme, même à la température ordinaire, ainsi qu'il sera dit tout à l'heure, quelque dose de chloral anhydre et d'alcool libres, formant avec l'alcoolate lui-même un système en équilibre. En présence de l'eau, le chloral libre forme de l'hydrate solide, qui demeure mélangé à la masse cristalline; tandis que l'alcool se diffuse dans l'eau. L'alcool et le chloral étant ainsi éliminés, quoique par des voies différentes, l'alcoolate pur ne peut subsister intégralement : il régénère quelque dose de chloral anhydre et d'alcool, qui s'élimine encore, et l'action se poursuit jusqu'à décomposition totale. S'il en est ainsi, on doit observer un léger dégagement de chaleur vers 14°: en effet, la formation de l'hydrate solide (+12,1), jointe à la dissolution de l'alcool dans une grande quantité d'eau (+2,5), dégage en tout + 14<sup>cal</sup>,6; somme un peu supérieure aux 14,4 absorbées dans la décomposition de l'alcoolate. Cette prévision est vérifiée par l'expérience : le thermomètre calorimétrique s'élevant de guelques centièmes de degré, lorsqu'on projette i partie d'alcoolate dans 20 à 25 parties d'eau. Mais ce dégagement de chaleur est transitoire, et la dissolution ultérieure de l'hydrate, formé temporairement, ramène bientôt le thermomètre à son point de départ.

» 7. Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral liquide vers 50° (près du point de fusion). — La température de fusion indiquée pour l'alcoolate de chloral serait 46°; en réalité, ce corps entre en fusion vers 42° et devient alors complètement liquide, à l'exception de quelques cristaux fins, constitués peut-être par un autre composé, lesquels flottent dans le liquide et disparaissent seulement à 46°. Pour connaître sa chaleur de formation dans l'état liquide, à 50° par exemple, j'ai mesuré la chaleur totale développée par le corps pris à cette température et dissous dans de l'eau à 14°. Cette quantité, comparée avec la somme des quantités de chaleur abandonnées par le chloral et par l'alcool, pris séparément entre 50° et 14°, puis dissous dans la même proportion d'eau froide, fournit la chaleur dégagée par l'alcool et le chloral combinés à 50° : car cette dernière est la différence entre les chaleurs mises en jeu dans les deux cycles qui par-

tent, l'un des deux corps libres, l'autre des deux corps combinés, pour aboutir à un état final identique. Trois déterminations faites sur la dissolution de l'alcoolate de chloral pris à  $50^{\circ}$  ont donné en moyenne:  $+7^{\text{Cal}}$ ,08 dégagées; d'autre part, l'alcool et le chloral, d'après leurs chaleurs spécifiques, fournissent pour le même intervalle:  $+2^{\text{Cal}}$ ,45; en y ajoutant les dissolutions, on obtient: +16,85. On a donc vers  $50^{\circ}$ :

 $C^4HCl^3O^2$  liq. +  $C^4H^6O^2$  liq. =  $C^4HCl^3O^2$ ,  $C^4H^6O^2$  liq., dégage: +16,85 - 7,08 = +9,77

C'est une diminution d'un tiers sur la combinaison à 14°.

- » 8. Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral liquide à 105°, près du point d'ébullition. On a trouvé, tout calcul fait: +8,5.
- » 9. Chaleurs spécifiques et chaleur de fusion de l'alcoolate de chlorai. -Les calculs précédents ont été établis d'après la quantité totale de chaleur abandonnée par l'alcoolate, depuis l'état liquide jusqu'à l'état dissous; sans qu'il y ait lieu de se préoccuper de la constitution réelle du corps dans ces deux états. Il n'en est pas de même de la mesure des chaleurs spécifiques sous les états solide et liquide, et de celle de la chaleur de fusion. En effet, la définition de ces quantités suppose, d'une part, que l'état physique du corps, dans l'état solide, est toujours identique à lui-même; et, d'autre part, que le travail accompli pendant l'échauffement est purement physique, c'est-à-dire qu'il ne se produit aucune dissociation. Autrement le travail chimique de recombinaison, accompli pendant le refroidissement, donnera lieu à une certaine dose de chaleur, qui s'ajoutera à la chaleur dégagée par les travaux d'ordre purement physique: cet effet se traduira par une chaleur spécifique apparente trop forte. En outre, celle-ci variera, si la recombinaison n'est pas instantanée, ou les états physiques identiques. Or, c'est précisément ce qui arrive pour l'alcoolate de chloral : la chaleur spécifique de ce corps, dans l'état solide, entre 46° et 14°, et sa chaleur de fusion ne sont pas constantes.
- » Dans l'état liquide, la chaleur spécifique de ce corps entre 105° et 50° a été trouvée égale à 0,509; soit 98,5 pour la chaleur moléculaire; au lieu de 73 environ qui représente la somme de celles de l'alcool et du chloral : cet excès d'un tiers accuse la dissociation du système.
- » Dans l'état solide, entre 37° et 14°, j'ai obtenu, pour la chaleur spécifique apparente, les trois valeurs 0,498, 0,609 et 0,720; valeurs dont la discordance s'explique par ce qu'elles comprennent à la fois une portion de la chaleur de fusion et une portion de la chaleur de dissociation. En effet, l'alcoolate éprouve dès 37° un ramollissement considérable; en

même temps, quelque dose d'alcool commence à se séparer, de façon à déterminer la formation d'une portion liquide, ou plutôt dissoute, lors-au'on prolonge longtemps l'échauffement.

» J'avais déjà observé des variations analogues dans la chaleur spécifique apparente de l'hydrate de chloral récemment solidifié (¹); mais ces variations ne se produisaient pas lorsqu'on prenait soin de ne pas refondre l'hydrate avant la détermination : de telle façon qu'il n'y aurait pas alors d'excès dû à la diversité des états physiques ou à la dissociation, la chaleur spécifique du corps solide anciennement préparé étant constante. Il n'en est pas de même pour l'alcoolate; ce qui ne me permet d'en définir ni la chaleur spécifique solide, ni la chaleur de fusion. Cependant, pour donner une idée de la grandeur de cette dernière, je dirai que, si l'on admet, par hypothèse, pour la chaleur spécifique vraie, le chiffre 0,244, déduit de la théorie de M. Kopp (²) sur les composés solides, la chaleur de fusion, rapportée au poids moléculaire, serait + 4<sup>cal</sup>,65: valeur assez voisine de celle de l'hydrate (+5,2).

» 10. Chaleur de formation de l'alcoolate de chloral gazeux. — J'ai essayé de mesurer cette quantité par la même méthode que j'ai déjà appliquée à l'hydrate de chloral; c'est-à-dire en condensant et dissolvant dans l'eau du calorimètre la vapeur du composé. Cette méthode est indépendante de toute mesure de la chaleur spécifique de l'alcoolate et de toute hypothèse relative à la constitution de sa vapeur. Elle est irréprochable pour l'hydrate, parce que les deux composants, eau et chloral, réduits en vapeur et condensés dans l'eau, conservent leurs proportions relatives : ainsi que je l'ai démontré en mesurant la chaleur dégagée par la réaction de la potasse sur la dissolution finale. La même épreuve, appliquée à la vapeur d'alcoolate de chloral, montre que cette vapeur renferme au début un peu plus d'alcool que de chloral. Par exemple, un poids égal au poids moléculaire, traité par la potasse après condensation dans l'eau, a dégagé: +12<sup>Cal</sup>,93 et +11<sup>Cal</sup>,77, au lieu de +13<sup>Cal</sup>,3; dans deux essais faits sur les produits successifs séparés par distillation d'un même échantillon. Il résulte de ces chiffres que la première vapeur renfermait 3 centièmes de son poids d'alcool en excès, sur les proportions de l'alcoolate; la seconde, 11 centièmes. En fait, le point d'ébullition de l'alcoolate n'est pas d'ailleurs très fixe: il varie de 115º à 117º et au delà. Cependant, il est facile

<sup>(1)</sup> Essai de Mécanique chimique, t. I, p. 283.

<sup>(2)</sup> Même Ouvrage, t. I, p. 489.

de tenir compte de ce petit excès d'alcool dans le calcul de la chaleur de vaporisation, en retranchant du chiffre observé la chaleur abandonnée par cet excès d'alcool, depuis 115° jusqu'à 16°, dissolution comprise, et en rapportant la chaleur qui reste au poids moléculaire (193gr,5) de l'alcoolate. J'ai trouvé ainsi, par deux expériences directes, la chaleur totale abandonnée réellement par une molécule d'alcoolate de chloral gazeux, depuis 115° jusqu'à 16°, le système final étant dissous, soit + 36°al, o (¹).

- » Or, l'alcool et le chloral séparés, depuis l'état gazeux à 115° jusqu'à l'état dissous et mélangé à 16°, abandonnent  $+37^{\text{Cal}}$ , 57 (°). La différence, soit  $+1^{\text{Cal}}$ , 6, représente la chaleur dégagée par l'union de la vapeur d'alcool et de la vapeur de chloral, formant l'alcoolate gazeux, à 115°.
- » Il y a donc un dégagement de chaleur dans cette réunion, aussi bien que dans la réunion de la vapeur d'eau et de la vapeur de chloral; mais ce dégagement ne répond qu'à une combinaison incomplète, la vapeur résultante formant un système partiellement dissocié, d'après les observations précédentes.
- » 11. Le Tableau suivant résume les chaleurs de formation de l'alcoolate et de l'hydrate de chloral, à diverses températures et sous différents états.

Composé solide à 14°	Alcoolate de chloral. +14,4 +9,8 +8,5	Hydrate de chloral. +12,1 +7,3 +6,2
Composé et composants gazeux (pression o <sup>m</sup> ,76)	+ 1,6	+ 2,0

<sup>(1)</sup> La chaleur de vaporisation de l'alcoolate serait + 22,5; celle de l'hydrate: + 21,9.

Le chloral (1475°, 5) abandonne entre 99° et 16°, depuis l'état gazeux jusqu'à l'état dissous à 16° (d'après mes mesures directes à 18°, 5): +22, 25; il faut y joindre la chaleur cédée par le chloral gazeux de 115° à 99°, quantité que l'on peut évaluer à +0<sup>Ca1</sup>, 48, en admettant la chaleur spécifique du gaz égale à la somme de celle de l'oxyde de carbone et du chloroforme; cette quantité n'est d'ailleurs qu'une petite fraction de la somme totale: +22<sup>Ca1</sup>, 73.

L'alcool et le chloral gazeux, pris à  $115^{\circ}$  et dissous séparément dans l'eau, puis mélangés dans cet état (ce qui ne dégage rien), développent en tout :  $+14,84+22,73=+37^{\text{Cal}},57$ .

<sup>(2)</sup> L'alcool (46s°) abandonne entre 115° et 16°, depuis l'état gazeux et d'après les données directes de Regnault (114°-21°): + 12<sup>Ca1</sup>, 42, sa dissolution dans l'eau à 16° (d'après mes mesures à 13°): +2,42; en tout, +14<sup>Ca1</sup>,84.

# ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — Sur les éclairs sans tonnerre; par M. d'Abbadie.

- « Le grand intérêt qui s'attache à l'observation des phénomènes lumineux cités par M. Trécul m'engage à rappeler que dans ma Notice sur le tonnerre en Éthiopie, publiée en 1858 par notre Académie (¹), il se trouve une observation d'éclair très rapproché qui ne fut suivi d'aucun bruit.
- » C'était le 1<sup>et</sup> décembre 1845, vers 8<sup>h</sup> du matin. Je descendais lentement une colline qui dominait de 100<sup>m</sup> environ le vallon voisin, couvert d'un brouillard presque diaphane. Au-dessus, à une distance de près de 3<sup>km</sup>, on voyait clairement une sommité boisée. J'étais tout près de ce brouillard, certainement pas à plus de 2<sup>km</sup> de son extrémité opposée, lorsque tout à coup son centre s'illumina par un éclair sous forme de nappe, diffus vers ses bords et n'embrassant pas toute l'étendue du brouillard. Comme je souffrais alors souvent de l'ophtalmie endémique, et que je craignais une illusion de ma vue, je demandai à l'indigène qui m'accompagnait s'il avait aperçu quelque chose. Il me répondit que c'était un éclair dans le corps du brouillard, et, pas plus que moi, il n'entendit aucun tonnerre.
- » Les éclairs diffus non suivis de tonnerre sont appelés vulgairement des éclairs de chaleur. On suppose qu'ils proviennent d'un orage assez éloigné pour que l'observateur ne puisse en percevoir le bruit; mais quand ils se montrent pour ainsi dire à portée de la main, comme dans le cas qui vient d'être cité, l'éloignement ne peut plus être invoqué pour expliquer le manque de tonnerre. Désirant étudier cette question, nous avions projeté, l'astronome Petit et moi, de calculer les azimuts respectifs de nos observatoires, près Toulouse et Hendaye, et de noter aux mêmes instants les éclairs de chaleur voisins de la trajectoire qui nous unissait. Nous voulions aussi provoquer des observations simultanées sur le parcours intermédiaire de cette trajectoire. Il est évident que, si de Toulouse on notait des éclairs de chaleur sur l'azimut de Hendaye et si au même instant on voyait de ce dernier lieu des éclairs silencieux dans la direction de Toulouse, tandis que les observations intermédiaires constateraient l'absence de tout orage, il faudrait abandonner l'explication vulgaire des éclairs de chaleur. La mort de mon ami Petit ayant empêché l'exécution de ce projet, nous le recommandons au zèle des observateurs à venir, tout en les engageant à ajouter

<sup>(†)</sup> Mémoires présentés par divers savants, t. XVI.

des faits nouveaux pour agrandir l'histoire des phénomènes si curieux signalés par M. Trécul. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les combinaisons de l'anhydride phialique avec les hydrocarbures de la série de la benzine; par MM. C. FRIEDEL et J.-M. CRAFTS.

- « La réaction de l'anhydride phtalique sur les carbures de la série de la benzine s'effectue très facilement lorsqu'on mélange parties à peu près égales du carbure, de l'anhydride et de chlorure d'aluminium, et que l'on chauffe au bain-marie pendant deux ou trois heures. Quand l'hydrocarbure sur lequel on opère peut être obtenu facilement à l'état de pureté, comme c'est le cas pour la benzine et pour le toluène, il est avantageux d'en employer un excès considérable, environ 5 parties pour 1 d'anhydride phtalique et 1 de chlorure d'aluminium.
- » Le produit de la réaction est versé dans l'eau par petites portions et porté à l'ébullition avec un grand excès d'eau. Tout le chlorure d'aluminium et une partie de l'acide phtalique en excès sont ainsi enlevés.
- » L'acide obtenu est dissous dans l'ammoniaque et précipité en solution bouillante étendue par l'acide chlorhydrique. L'acide phtalique reste dissous. L'acide obtenu dans la réaction et ses sels sont facilement purifiés par cristallisation dans des dissolvants convenables.
- » Avec la benzine et avec le toluène, on obtient ainsi tout près de la quantité théorique de produit, et, comme l'excès d'hydrocarbure peut être retrouvé en grande partie à l'état de pureté, un hydrocarbure quelconque peut ainsi être transformé en combinaison phtalique avec très peu de perte.
- » Nous avons fait connaître déjà la réaction de l'anhydride phtalique sur la benzine, qui fournit en abondance l'acide orthobenzoylbenzoïque (¹), obtenu pour la première fois par M. Zincke.

$$C^6H^6 + C^6H^4 = (CO)^2O = C^6H^5 - CO - C^6H^4 - CO^2H.$$

» Ici la théorie ne permet pas de prévoir la formation d'acides isomériques. Il pourrait en être autrement dans le cas du toluène; mais, en fait,

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. LXXXVI, p. 1368.

nous avons trouvé qu'il se produit un seul acide toluylbenzoïque, et il nous a paru qu'il en était de mème en général, et que l'on n'obtenait, dans les réactions entre l'anhydride phtalique et les carbures aromatiques, qu'un seul des isomères possibles.

- » Nous n'avons pas trouvé d'acide formé par la réaction de deux molécules d'anhydride phtalique sur une même molécule d'hydrocarbure.
- » Les acides benzoyl- et toluylbenzoïques sont facilement et quantitativement transformés en acides benzoïque et toluique, par fusion avec la potasse, suivant l'équation

#### $CH^{3}-C^{6}H^{4}-CO\cdot C^{6}H^{4}-CO^{2}K+KHO=CH^{3}-C^{6}H^{4}-CO^{2}K+C^{6}H^{5}-CO^{2}K.$

- » Il se produit ainsi, aux dépens de l'acide totuylbenzoïque, de l'acide paratoluique, sans mélange de composés isomériques.
- » Nous avons entrepris l'étude de cette classe de corps, dans l'espoir que la série de réactions que nous venons d'exposer fournirait le meilleur moyen de passer d'un hydrocarbure à l'acide correspondant; mais nous avons trouvé que la fusion avec la potasse ou la soude donne des résultats bien moins avantageux avec les produits dérivés des hydrocarbures supérieurs.
- » L'acide duroylbenzoïque, par exemple, se décompose presque entièrement en durol, acide carbonique et acide benzoïque.
- » Lorsqu'il se produit un acide homologue de l'acide benzoïque, en même temps que ce dernier, la réaction en question fournit un excellent moyen de déterminer la place qu'occupait dans l'hydrocarbure l'atome d'hydrogène remplacé par le groupe phtalique. Comme, d'autre part, les composés dont il s'agit peuvent facilement être obtenus à l'état de pureté, il nous paraît probable que l'on pourra user de ce moyen pour étudier l'influence de la position du groupe méthyle sur les propriétés physiques des corps de la série aromatique et en particulier sur leur forme cristalline.
- » M. F. Meier a entrepris, à notre demande, l'étude de cette question et il a déjà préparé les acides qui prennent naissance dans l'action de l'anhydride phtalique sur les ortho, méta et paraxylènes, sur le pseudocumène et sur le mésitylène, ainsi que les sels et les éthers de ces acides. Les résultats qu'il a obtenus seront bientôt publiés.
- » Nous avons fait porter nos recherches sur les acides toluyl- et duroylbenzoïques et nous donnons ici l'indication de quelques-unes de leurs propriétés.

### » Acide paratoluyl-orthobenzoïque

$${\rm C^{45} H^{42} \, O^3} = {\rm C^6 \, H^4 (CH^3)_{\it p}\text{-}CO\text{-}C^6 \, H^4 (CO^2 \, H)_{\it o}}.$$

On mélange 200<sup>gr</sup> de toluène et 100<sup>gr</sup> d'anhydride phtalique. On y ajoute par petites portions 150<sup>gr</sup> de chlorure d'aluminium. Il se produit une assez forte élévation de température et un dégagement d'acide chlorhydrique. La réaction dure d'une heure à deux heures et doit être aidée, surtout à la fin, en chauffant assez pour maintenir la masse liquide. Elle est terminée quand le dégagement d'acide chlorhydrique reste très faible, même après addition d'une nouvelle proportion de chlorure d'aluminium. On a recueilli 22<sup>gr</sup> d'acide chlorhydrique, au lieu de 24<sup>gr</sup>,4 qu'exige l'équation

$$Al^2Cl^6 + C^6H^4 = (CO)^2O + C^7H^8 = C^7H^7 - CO - C^6H^4 - CO^2Al^2Cl^5 + HCl.$$

Quand on traite le produit de la réaction par l'eau, on doit le verser par petites portions et en agitant, dans une grande quantité d'eau, le dégagement de chaleur étant considérable.

» Le produit hypothétique C<sup>7</sup>H<sup>7</sup>-CO-C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>-CO<sup>2</sup>Al<sup>2</sup>Cl<sup>5</sup> se décompose en HOAl<sup>2</sup>Cl<sup>5</sup>, qui reste dissous dans l'eau, et en un nouvel acide C<sup>7</sup>H<sup>7</sup>-CO-C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>-CO<sup>2</sup>H, qui reste d'abord dissous dans le toluène, mais qui se dépose, en grande partie, par le refroidissement en cristaux durs et jaunâtres.

On peut purifier l'acide par des cristallisations dans une très grande quantité d'eau bouillante; mais, l'acide étant très peu soluble, il vaut mieux le dissoudre dans le toluène bouillant et le faire cristalliser par refroidissement.

- » On obtient ainsi à peu près 100gr d'acide pur et une trentaine de grammes d'un produit jaune, qui ne cristallise plus dans le toluène, mais dont on peut encore retirer une certaine quantité d'acide en le faisant bouillir avec de l'eau de baryte.
- » Le point de fusion de l'acide, préalablement séché à une température montant lentement jusqu'à 110°, a été trouvé de 146°.
- » L'acide fond sous l'eau bouillante; il en est de même de la plupart de ses sels insolubles. Il ne distille pas sans décomposition. Il est très peu soluble dans l'eau bouillante et la plus grande partie de ce qui s'est dissous se sépare par le refroidissement sous la forme d'un précipité laiteux qui se convertit en petits cristaux groupés en feuilles. Il est très soluble dans l'alcool, surtout à chaud, dans l'acétone, dans l'éther. Il se dissout très bien dans la benzine, et mieux encore dans le toluène bouillant, et il se

sépare en grande partie à froid. Les cristaux se déposent de leur solution dans un mélange d'alcool et de toluène en petits prismes transparents du type anorthique, très brillants, mais à faces extrêmement ondulées, ce qui rend les mesures très incertaines. Ils retiennent une molécule d'eau de cristallisation, et fondent un peu au-dessus de 100°, en perdant leur eau; en même temps le point de fusion s'élève peu à peu.

- » L'acide anhydre peut être facilement obtenu cristallisé en courtes aiguilles d'une certaine épaisseur, par dissolution dans le toluène bouillant et refroidissement.
- » La plupart des sels cristallisent facilement, mais en cristaux microscopiques. Ceux de potassium, de sodium et de calcium sont très solubles; celui de baryum, difficilement soluble, renferme (C<sup>15</sup>H<sup>11</sup>O<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Ba + 4H<sup>2</sup>O; celui de cadmium forme des prismes aciculaires renfermant ½H<sup>2</sup>O, celui de cuivre renferme 4H<sup>2</sup>O; il cristallise dans l'alcool en longues lames; le sel d'argent ne fond pas sous l'eau; il forme de fines aiguilles.
- » L'éther méthylique fond à 53° et forme des prismes courts. L'éther éthylique fond à 68°-69°; ils distillent avec décomposition partielle. Ils sont tous deux solubles dans l'alcool.
- » Le sel de sodium fondu avec 5 ou 6 parties de potasse à une température un peu supérieure à 300° est entièrement transformé en acides benzoïque et paratoluique. Ces deux acides peuvent être séparés par des sublimations ménagées et par des cristallisations dans l'eau. On les a isolés ainsi chacun avec son point de fusion caractéristique. Les parties intermédiaires oxydées soigneusement en solution alcaline par le permanganate de potassium n'ont pas donné autre chose qu'un mélange d'acides benzoïque et téréphtalique; elles ne renfermaient donc aucun acide autre que l'acide benzoïque et l'acide paratoluique.
- » Cette réaction est assez nette pour fournir un des meilleurs moyens de préparer l'acide paratoluique à l'état de pureté.
  - » Acide duroylbenzoïque

### $C^{+8}H^{+8}O^{3} = C^{6}H(CH^{3})^{4}-CO-C^{6}H^{4}-CO^{2}H.$

Il s'obtient très facilement par la réaction décrite plus haut; il semble très facile à purifier par des cristallisations fractionnées et est d'un beau blanc. Néanmoins, des traces d'impuretés altèrent notablement son point de fusion, que nous n'avons pu déterminer encore avec une entière certitude; il est situé au-dessus de 260°.

» L'acide ne fond pas sous l'eau, mais son sel de baryum et la plupart des

autres sels fondent lorsqu'ils sont chauffés avec une quantité d'eau insuffisante pour les dissoudre.

- » Pour obtenir l'acide cristallisé, le meilleur dissolvant est l'acide acétique cristallisable. L'acide est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, la benzine, le toluène.
  - » Les sels de potassium et de sodium sont facilement solubles dans l'eau.
  - » Le sel ammoniacal cristallise en aiguilles.
- » Le sel de baryum (C'8H'7O3)2Ba + H2O est très peu soluble dans l'eau, et s'obtient facilement en précipitant un sel soluble par le chlorure de baryum. Il cristallise dans l'eau en fines aiguilles groupées en faisceaux.
- » Le sel de calcium est difficilement soluble dans l'eau; il s'en sépare en aiguilles qui renferment 1<sup>mol</sup> d'eau de cristallisation.
- » Les sels de plomb, d'argent, de cuivre sont insolubles; ils ne fondent pas sous l'eau. »

MINÉRALOGIE. — Note sur la chalcoménite (1), nouvelle espèce minérale (sélénite de cuivre); par MM. Des Cloizeaux et Damour.

a On sait qu'on a découvert il y a déjà longtemps, dans le cerro de Cacheuta, à environ 10 lieues au sud-ouest de Mendoza (république Argentine), plusieurs petites veines (guia) de séléniures de plomb de compositions très variables, parmi lesquels on a distingué: un séléniure de plomb, argent et cuivre (cacheutite de Domeyko), gris noirâtre, un peu ductile, à structure grenue ou poreuse; du séléniure de plomb à petites lamelles (clausthalie); des séléniures de plomb et cuivre d'un blanc bleuâtre, ressemblant à une galène granulaire à grains fins et se rapportant à la formule générale de la zorgite (Pb, Cu²)Se, avec différences considérables dans les densités et les proportions relatives de plomb et de cuivre; enfin une sorte de Berzélianite plombique, variété presque compacte, d'une couleur violette, à surface irisée, rappelant beaucoup l'aspect de certains cuivres panachés, et dont la composition s'exprime par la formule (Cu², Pb)³ Se², d'après l'analyse de M. Pisani (²).

» J'ai eu récemment l'occasion d'examiner un envoi fait par M. Hipp.

<sup>(1)</sup> De χαλκός, cuivre, et μήνη, Lune, nom choisi pour éviter toute confusion avec celui de sélénite (σεληνίτης), très anciennement appliqué au gypse.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. LXXXVIII, p. 391, année 1879.

Raymond, agent consulaire à Mendoza, et composé en majorité de fragments de cette dernière variété.

- » Mon examen avait pour but la recherche de petits cristaux transparents, d'un vert clair, insolubles dans les acides, et paraissant être un sélénite ou un sous-sélénite de fer, que j'avais déjà remarqués dans une géode d'un échantillon exposé au Champ de Mars en 1878, mais dont je n'ai pu encore déterminer tous les caractères, faute d'une quantité suffisante. Mes recherches sous ce rapport ont été vaines, les cristaux verts dont je viens de parler paraissant surtout associés aux séléniures de plomb gris; mais mon attention a été attirée par des croûtes minces, composées de très petits cristaux d'un bleu de cyanose, transparents, qui tapissent la plupart des fentes du séléniure violet et se distinguent facilement de l'enduit de malachite et d'azurite dont ce séléniure est souvent recouvert.
- Dune écaille enlevée parallèlement à une large face plane et soumise au microscope polarisant manifesta, en lumière convergente, des caractères optiques si particuliers, que je pensai de suite à une nouvelle espèce minérale. Les premiers essais, faits sur quelques parcelles, firent voir que la substance fondait facilement dans le matras en noircissant et dégageant un peu d'eau, et qu'elle était insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides étendus. De l'examen de la dissolution, M. Damour conclut qu'on avait affaire à un composé d'acide sélénieux et de cuivre.
- » Quelques cristaux isolés ou engagés dans la gangue m'ont permis de reconnaître que le nouveau minéral appartenait au type clinorhombique et que ses formes pouvaient être rapportées à un prisme d'environ 108°, à très faible obliquité. Ces formes constituent des combinaisons fort simples, telles que :  $m p a^i$ ;  $m h^i p a^i$  (fréquentes);  $m h^i p o^{\frac{1}{8}} \delta \epsilon$  (rare);  $m h^i p a^i \epsilon \beta$  (rare);  $m h^$
- » Les faces  $m, h', a', \varepsilon, \beta$ , sont généralement brillantes et assez unies; les faces  $p, o^{\frac{1}{8}}, \delta$  sont au contraire plus ou moins arrondies ou inégales; quelquefois a' et p portent des stries fines, parallèles à leur intersection.
- » Le tableau suivant offre les dimensions de la forme primitive et la comparaison des angles calculés avec les angles mesurés directement :

$$b:h::1000:199,461$$
 D = 810,692  $d = 585,473$ .

Angle plan des faces latérales =  $90^{\circ}29'51'', 5$ .

```
Angles calculés.
                                               Angles mesurés,
   mh^1 = 144^{\circ} 10' \dots
                                               144º 10' moy.
   mm avant = 108^{\circ}20'. 16.50.50.
                                               107º 37' env.
   mm côté = 71^{\circ}40'.....
                                                71° 47' moy.
   h^1 o^{\frac{1}{8}} = 159^{\circ} 57' \dots
                                               1600 33' mov.
   h^1 p \text{ sur } o^{\frac{1}{8}} = 00^{\circ} 51'
                                                oro ro'env.
   o^{8} p = 110^{\circ} 54' \dots
                                               110°48'
   pa^1 = 161°6′...
                                               161°6! moy.
   ph^1 \operatorname{sur} a^1 = 89^{\circ}9' \dots
                                                89° 11' moy.
 ro8°3' moy.
   pm antér. = 90^{\circ}41'.....
                                                90° 54′ moy.
   p\delta = 125^{\circ}9' \dots
                                                125° 34'moy.
   p\varepsilon \equiv 121^{\circ}51' .....
                                               121° 28′ mov.
   p\beta = 108^{\circ}26' \dots
                                               107° 32' env.
   h^1\delta = 141^{\circ}2' \dots \dots
                                                140° 45′ mov.
                                               1110 20'
   h^1 \varepsilon = \text{III}^{\circ} 20' \dots \dots
   \beta h^1 ant. = 102° 35′ .......
                                               102º 47' moy.
   o^{\frac{1}{8}} madj. = 139°36′.....
                                               130° 46' moy.
   a^{1} m \text{ adj.} = 104^{\circ} 33' \dots
                                               104° 15' moy.
  \delta m \text{ adj.} = 142^{\circ}27' \dots
                                               143° 20' à 144° env.
   \varepsilon m \text{ adj.} = 138^{\circ} 17' \dots
                                               138° 30′ moy.
   \beta m ant. = 135^{\circ}53^{\circ}...
                                               136° 30' env.
   \beta m \text{ post.} = 111^{\circ}22'\dots\dots
                                               1110 44' moy.
   a^1 \varepsilon = 112^{\circ}35'...
                                               112° 30′ mov.
   a^{1} \beta \text{ adj.} = 103^{\circ} 18' \dots
                                               102° 30' env.
                                               163° 4' moy.
   \varepsilon \beta adj. = 162^{\circ}53' \dots
   \varepsilon \varepsilon \operatorname{sur} \beta = 100^{\circ} 56' \dots
                                               10100'
                                               135° 8'
   \beta\betalatér. = 135° 9′ ......
\delta = \left(d^{\frac{1}{2}}d^{\frac{1}{6}}h^{1}\right) \quad \varepsilon = \left(d^{\frac{1}{4}}b^{\frac{1}{8}}g^{1}\right) \quad \beta = \left(d^{\frac{1}{10}}b^{\frac{1}{14}}g^{1}\right).
```

» Le plan des axes optiques est parallèle, et la bissectrice aiguë négative, perpendiculaire à l'arête horizontale  $p:h^4$ . Malheureusement, les cristaux observés jusqu'ici sont tellement petits ( $\frac{1}{4}$  de millimètre à 1<sup>mm</sup>, 5 suivant leur plus grande dimension), qu'il n'a pas été possible de mesurer les angles que la bissectrice aiguë fait avec les normales à  $h^4$  et à  $a^4$ , entre lesquelles elle est comprise. L'écartement des axes est très petit et  $\rho < \nu$ . Leur dispersion ordinaire est si forte, que, vues au microscope polarisant, avec un verre vert, les lemniscates offrent la forme d'anneaux circulaires traversés par une croix noire qui se disloque à peine lorsqu'on tourne la plaque dans son

plan, tandis qu'avec un verre bleu elles affectent celle d'ellipses allongées normalement au plan de polarisation du microscope, avec hyperboles écartées d'environ 10°, à 45° de ce plan:

- » Il a été jusqu'ici fort difficile de se procurer une quantité suffisante de matière assez pure pour une analyse exacte; car, lorsqu'on cherche à détacher les croûtes minces qui adhèrent assez fortement aux morceaux de séléniure, elles se trouvent nécessairement mélangées de petits fragments de ce séléniure, auxquels viennent s'ajouter un peu de carbonate de cuivre et une autre substance verte mamelonnée.
- » M. Damour est pourtant parvenu à obtenir, en opérant sur une très petite quantité, provenant surtout d'échantillons qui nous ont été remis par M. Em. Bertraud, des nombres qui représentent la composition du minéral, d'une manière au moins fort approchée, et qu'il communiquera à l'Académie dans une de ses prochaines séances.
- » MM. Friedel et Sarasin viennent d'obtenir des cristaux de sélénite de cuivre, qui, d'après leur couleur, leur forme et leurs propriétés optiques, sont très probablement identiques avec l'espèce précédemment décrite. »

PHYSIQUE. — Recherches sur les changements d'état dans le voisinage du point critique de température. Note de MM. L. CAILLETET et P. HAUTEFEUILLE.

- « M. Andrews, en introduisant dans la Science la notion du point critique de température, a permis de donner une signification très précise aux termes vapeur et gaz, et, ce qui est plus important, il a fait voir qu'une vapeur audessus d'une certaine température peut devenir un gaz incoercible et qu'un gaz refroidi au-dessous d'une température déterminée, qui dépend de sa nature, se conduit comme une vapeur, c'est-à-dire que sa tension ne peut être supérieure à une certaine valeur sans qu'il se produise une condensation.
- » Cependant, dans le voisinage du point critique, on observe, pour de très faibles variations de température, des phénomènes qui ont conduit M. Andrews à regarder les états gazeux et liquides comme les termes éloignés d'un même état de la matière, pouvant passer de l'un à l'autre par une série continue de changements.
- » Il est impossible, en effet, de savoir dans quel état se trouve la matière qui donne naissance aux stries mouvantes et ondoyantes qui se déplacent au-dessus du mercure lorsqu'on opère dans le voisinage du point cri-

- tique (¹). Une diminution lente de pression permet souvent de s'assurer si un tube est rempli par un liquide ou par un gaz, car, dans ce dernier cas, la détente donne naissance à un nuage général et à des gouttes liquides; mais ce procédé ne fournit aucun renseignement sur la nature de ces stries.
- » Ces incertitudes subsisteraient-elles encore si le gaz liquéfié, au lieu d'être incolore, possédait une coloration propre, ou si l'on pouvait lui en communiquer une artificiellement? C'est ce que nous apprendront les expériences suivantes, faciles à répéter avec l'acide carbonique.
- » I. L'iode et l'ozone sont les premières substances qui aient permis d'obtenir de l'acide carbonique liquide coloré; mais l'iode attaque rapidement le mercure, et les propriétés de l'ozone ne se prêtent pas à l'étude des phénomènes du changement d'état dans le voisinage du point critique de l'acide carbonique.
- » Nous devions donc chercher une substance colorante non gazeuse, afin que le gaz pût rester incolore et se distinguer toujours du liquide.
- » Parmi les nombreuses matières colorantes essayées, nous en avons trouvé une qui se dissout assez rapidement dans cet acide liquéfié : c'est l'huile bleue de galbanum. Une goutte de cette huile déposée dans l'éprouvette suffit largement; le mercure en entraîne, dans le tube capillaire qui la surmonte, une quantité assez grande pour colorer l'acide en bleu pâle.
- » La coloration, d'abord plus intense dans le bas du tube qui contient l'acide qu'on vient de liquéfier, devient uniforme après un certain temps, et dès lors un changement d'état partiel ou total est facile à suivre, car ce liquide, lorsqu'il se vaporise, abandonne sur les parois la matière colorante sous forme de gouttes bleues ou d'un voile coloré sur le liquide persistant, ou sur le mercure si la vaporisation est complète.
- » Ainsi, un tube plein d'acide carbonique liquéfié et coloré, qu'on porte à une température supérieure à 31° (température critique de cet acide), se couvre sur ses parois intérieures de petites gouttes d'un bleu foncé. Ce dépôt est un signe infaillible de la vaporisation complète du dissolvant de l'huile colorée, c'est-à-dire de l'acide carbonique.
- » A une température très voisine du point critique, il faut une plus grande attention pour analyser les phénomènes; il reste alors sur le mercure une couche liquide bleue, au-dessus de laquelle on voit des gouttes

<sup>(1)</sup> L'appareil employé pour ces expériences est celui qui a servi à la liquéfaction des gaz, tel qu'il est décrit dans le Mémoire de M. Cailletet (Annales de Chimie et de Physique, 5e série, t. XV, p. 132).

colorées qui se déplacent en s'étalant sur les parois du tube, par augmentation et diminution alternatives de leur volume; les aspects variés de ces gouttes montrent que les stries sont bien produites, comme cela était vraisemblable, par une véritable condensation se faisant successivement en des points différents du tube.

» En résumé, en colorant l'acide carbonique, on rend le liquide toujours visible, et l'on constate que les stries ondulatoires découvertes par M. Andrews dissolvent l'huile bleue de galbanum, et par suite qu'elles sont produites par des traînées d'acide carbonique liquéfié.

» II. L'un de nous a signalé un phénomène imprévu (¹), qu'on observe dans la compression d'un mélange contenant un gaz et une vapeur en partie déjà liquéfiée : la disparition de la surface de séparation du liquide et du gaz quand on augmente au delà d'une certaine limite la pression supportée par le mélange. Il est alors bien difficile de décider, par l'emploi d'une détente même ménagée, si la disparition du ménisque formé par le liquide incolore tient à une liquéfaction totale ou à une vaporisation totale.

» En colorant l'acide carbonique, on peut établir que le gaz liquéfié reprend l'état gazeux, quand on opère dans des tubes qui ne sont pas très capillaires, car un mélange que l'on comprime à température constante abandonne à la pression qui correspond à la disparition du ménisque la matière colorante dissoute, comme le fait l'acide carbonique pur liquéfié qu'on chauffe au-dessus de 31°.

» Afin de préciser les faits et les interprétations qui en découlent, nous décrirons une expérience faite vers 15° sur un mélange de 5<sup>vol</sup> d'acide carbonique et de 1<sup>vol</sup> d'air. Au moment où l'on vient d'augmenter la pression dans les limites strictement nécessaires pour produire la disparition d'un ménisque incolore, on voit l'huile bleue qui colore les conches inférieures du liquide condensé dans le tube capillaire former un enduit visqueux et très coloré qui descend lentement sur le mercure, et les stries liquides, qu'on observe quand on porte lentement l'acide carbonique liquéfié à sa température critique, se manifestent sous la forme d'une onde qui part du liquide et monte jusque dans le sommet du tube, en chassant devant elle un anneau coloré en bleu pâle; dès lors, le tube ne contient plus qu'un mélange gazeux homogène, qui donne des signes de liquéfaction par abaissement de température ou par diminution de pression.

» La similitude est donc complète entre les phénomènes qui accom-

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. XC.

pagnent la disparition d'un ménisque par la compression et le changement d'état à la température critique. La matière ne passe pas par degrés insensibles de l'état liquide à l'état gazeux ni dans l'une ni dans l'autre de ces circonstances.

» Dans une prochaine Note, nous donnerons les résultats de nos expériences sur le point critique du cyanogène, sur celui de l'acide sulfureux, de l'ammoniaque, de l'acide chlorhydrique, ainsi que nos observations sur le retard d'ébullition dans le voisinage du point critique de température. »

MINÉRALOGIE. — Anomalie magnétique du fer météorique de Sainte-Catherine.

Note de M. J. Lawrence Smith.

- « J'ai pris beaucoup d'intérêt à l'examen de diverses propriétés du fer météorique de Sainte-Catherine (Brésil). Ce fer a déjà été soigneusement examiné par MM. Guignet, Daubrée et Damour (1). Mes résultats chimiques, obtenus exclusivement sur la portion métallique, s'accordent exactement avec ceux de mon collègue M. Damour. Je n'ai pu obtenir le sulfure qui lui est associé parfaitement purifié de quelques parcelles de fer, mais je lui ai reconnu exactement les caractères que lui assigne M. Daubrée.
- » Un fait intéressant à noter est que la composition de ce fer est très voisine de celle des minces paillettes métalliques blanches qui restent après la décomposition de la région externe de plusieurs des masses les mieux connues de fers météoriques, paillettes qui restent en mélange avec les oxydes produits par la décomposition.
- » Les paillettes de Sevier County (Tennessee) m'ont fourni les matériaux dont j'ai fait usage dans mon analyse; leur quantité n'atteignait pas 1gr. Le fer non altéré de cette masse ne contient que 6 pour 100 de nickel, avec un peu de cobalt.
- » L'analyse du fer de Sainte-Catherine par M. Damour, comparée à celle que j'ai faite des paillettes de Sevier, donne, pour 100 parties :

	Fer.	Nickel.
Sainte-Catherine	66	34 (Damour)
Paillettes de Sevier	73	27 (Smith)

Le nickel contient un peu de cobalt.

» Mais le fait important que je désire noter aujourd'hui est la manière dont se comportent les fragments de fer en présence de l'aimant.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 1877, t. LXXXIV, p. 478, 1507; t. LXXXV, p. 1255.

- » L'aimant dont je fais usage pour les séparations, dans l'analyse des météorites, est une harre cylindrique d'acier, longue de o<sup>m</sup>, 15, et ayant o<sup>m</sup>, 007 de diamètre; elle peut soutenir par chacun de ses pôles, dont l'un est terminé en pointe, un fragment d'acier de 30gr à 40gr.
- » Si nous approchons cette barre de petits fragments détachés du fer de Sainte-Catherine et ne pesant pas plus de ogr, 100 à ogr, 200, tels que j'en joins à cette Note, nous trouvons que l'aimant n'a sur eux qu'une action très faible; mais, si nous aplatissons ces fragments en les frappant sur une surface d'acier, avec un marteau également en acier, elles deviennent trèssensibles à l'aimant. Pour éviter toute adhérence d'acier, j'ai répété l'expérience après les avoir aplatis au travers de feuilles de laiton, et le résultat a été le même.
- » D'un autre côté, en chauffant au rouge le fer primitif, on le rend encore plus facilement attirable que par l'aplatissement.
- » J'ai tenté des expériences analognes avec des fragments de la météorite d'Octibbeha, qui, on le sait, est caractérisée par sa richesse exceptionnelle en nickel, s'élevant à 60 pour 100; mais son attraction magnétique ne présente rien qui la distingue des autres fers météoriques.
- » On n'a jamais observé, je crois, dans aucune substance, les particularités magnétiques que je signale dans le fer de Sainte-Catherine. Ce qui les rend plus remarquables encore, c'est que la météorite est plus ou moins polaire et que le sulfure qu'elle contient est fortement magnétique. Je laisse aux physiciens le soin de les expliquer. »

PATHOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — De l'atténuation des effets des inoculations virulentes par l'emploi de très petites quantités de virus. Note de M. A. Chauveau.

« Contrairement aux idées généralement admises, la réduction du nombre des agents virulents, employés pour pratiquer les inoculations, est capable d'exercer de l'influence sur les résultats de ces inoculations. Quelques indications existent déjà à ce sujet dans mes travaux sur la vaccine. Mais le fait qui m'a le plus frappé et qui m'a engagé à faire des recherches dans cette nouvelle direction, c'est le résultat de mes inoculations charbonneuses, sur les moutons d'Algérie, avec de petites ou de grandes quantités de virus. Celles-ci triomphent parfois de la résistance naturelle des moutons algériens contre le charbon. Celles-là ne sont pas suivies d'accidents graves et exercent une action préventive très nette à l'égard

des inoculations ultérieures, faites avéc de grandes quantités de virus. C'est ainsi que la non-récidive du sang de rate a été démontrée pour la première fois.

- » Or, il n'y a pas de raison de penser que ce qui se passe dans l'organisme de sujets doués d'une très faible réceptivité, pour un virus, ne puisse se reproduire sur les sujets dont la réceptivité est grande. Théoriquement, il doit suffire de réduire considérablement le nombre des agents infectieux, en le mettant en rapport inverse avec l'aptitude des sujets, pour obtenir des effets bénins, pour rendre même les agents virulents tout à fait inactifs. En pratique, il est peut-être impossible d'y réussir avec la plupart des virus. Il était, en tout cas, intéressant de chercher s'il n'en existerait pas qui se prêteraient à ce résultat.
- » J'ai commencé par faire ces essais avec le sang de rate; voici dans quelles conditions : j'ai choisi, pour voie d'introduction du virus, l'injection intraveineuse, dans le but de favoriser l'obtention de résultats bénins. En effet, mes expériences sur la vaccine et la péripneumonie bovine, confirmées récemment par celles de MM. Arloing et Cornevin, sur le charbon symptomatique, ont montré que certains virus, introduits de cette manière dans l'organisme, n'agissent pas avec autant d'activité qu'en pénétrant d'une autre façon, et souvent même se bornent à communiquer l'immunité. D'un autre côté, j'ai eu recours à des dilutions plus ou moins étendues de sang charbonneux pour obtenir la matière à inoculation. Je m'arrangeais de manière que chaque centimetre cube du liquide contint approximativement de 50 à 1000 bâtonnets charbonneux, et j'injectais cette quantité dans la veine jugulaire, en prenant toutes précautions pour éviter l'inoculation de la gaine périvasculaire. Toutes mes expériences ont été faites sur des moutons indigènes, auxquels on ne manque pas de communiquer le sang de rate, quand on injecte dans les veines une goutte de sang charbonneux ou de liquide de culture.
- » Dans une première expérience, avec du sang frais de cochon d'Inde, quatre moutons reçoivent environ 1000 bâtonnets dans la veine jugulaire. Tous quatre meurent du sang de rate.
- » Une deuxième expérience est faite sur deux moutons seulement, avec 600 bâtonnets environ, fournis par le sang frais d'un des sujets de la première expérience. L'un des moutons meurt du sang de rate. L'autre résiste et ne présente pas le moindre trouble dans sa santé.
- » On tente une troisième expérience sur deux autres sujets avec 50 et 100 bâtonnets. Le liquide, dans ce dernier cas, avait été additionné de 100 de

d'acide phénique. Aucun trouble ne se manifesta sur l'animal qui reçut ce dernier liquide. L'autre eut une fièvre extrêmement fugitive et légère.

- » Ces deux derniers sujets, le survivant de la deuxième expérience et deux autres sujets, en tout cinq moutons, sont consacrés à une quatrième expérience, qui fut faite sept jours après la première injection des animaux de la troisième expérience et dix jours après celle du sujet de la deuxième expérience. Le nombre de bâtonnets introduits dans le saug fut de 1000 environ. Ils provenaient du sang d'un lapin qui venait de mourir. Les cinq sujets succombèrent tous au sang de rate. Mais, parmi les trois qui avaient survécu à une première inoculation, celui sur lequel on observa des signes de malaise ne mourut que le septième jour, avec une méningoencéphalite bactéridienne. C'est une terminaison assez commune sur les moutons algériens qu'on fait périr en leur injectant dans les vaisseaux d'énormes quantités de bactéridies, en sorte que je serais porté à croire que ce sujet a été amené par la première injection sur la voie de l'immunité.
- » Enfin, cinq derniers moutons servirent dans une cinquième et dernière expérience. On emprunta la matière à inoculation aux caillots du cœur et à la rate d'un lapin mort du sang de rate depuis quelques jours, mais dont le cadavre s'était parfaitement conservé à cause de l'abaissement de la température : on était au mois de janvier dernier. Le liquide préparé avec ces substances contenait 500 bâtonnets environ par centimètre cube. On en injecta un demi-centimètre, soit 250 bâtonnets, sur chaque animal. Tous les sujets survécurent, après avoir présenté quelques signes de fièvre légère et fugitive. Or, sur ces cinq sujets, réinoculés six semaines plus tard dans d'excellentes conditions de réussite, quatre ont parfaitement résisté. Un seul est mort du sang de rate.
- » Comment interpréter cette dernière expérience?
- » Si, au lieu de quatre sujets réfractaires, il n'y en avait eu qu'un ou même deux, on aurait pu expliquer la résistance par une immunité naturelle. Le nombre des sujets qui ont offert cette résistance écarte cette explication, car l'immunité naturelle est extrêmement rare sur les moutons français qui approvisionnent mon laboratoire.
- » Mais on pourrait peut-être attribuer les résultats observés dans cette expérience à la qualité plutôt qu'au petit nombre des agents. L'inoculation n'a pas été faite, en effet, avec du sang frais, comme dans les autres expériences. On aurait pu écarter l'objection, si, en même temps qu'on inoculait les cinq moutons dont il est question, on en avait inoculé cinq

autres avec un grand nombre des mêmes bactéridies et si ces cinq derniers sujets avaient tous succombé. Malheureusement l'expérience n'a pas été faite ainsi et l'objection subsiste.

- » Mais cette objection ne peut plus être opposée aux expériences que j'ai faites avec le charbon symptomatique, qu'on ferait mieux d'appeler charbon bactérien, pour le distinguer du sang de rate, ou charbon bactéridien, et que je désignerai communément sous le nom de maladie de Chabert.
- » Le virus de cette maladie est un des plus actifs que l'on connaisse; et cependant on peut l'injecter en notable quantité dans les veines, sans tuer les animaux, comme l'ont démontré MM. Arloing et Cornevin. L'injection dans le tissu conjonctif, en quantité beaucoup moindre, tue, au contraire, infailliblement les bœufs et les moutons. Or, je suis en mesure de citer plusieurs expériences démontrant que, en diminuant suffisamment la quantité de matière inoculée, partant le nombre des agents infectieux, on rend les inoculations dans le tissu conjonctif constamment bénignes, et néanmoins parfaitement préservatrices à l'égard des inoculations ultérieures pratiquées avec de grandes quantités de virus.
- » Je ne veux citer qu'une seule de ces expériences, faite par hasard, et très instructive à divers points de vue.
- » Au 15 décembre 1880, j'avais dix moutons algériens ou français, qu'un nombre considérable d'inoculations préventives, pratiquées depuis huit à quinze mois, avaient doués d'une immunité pour ainsi dire absolue contre le sang de rate. Je voulus cependant, avant de les faire servir à l'expérience pour laquelle ils avaient été ainsi préparés, faire une dernière inoculation préventive, avec un liquide extrêmement riche en bâtonnets. Chacun des sujets reçut, sous la peau de la cuisse, 1° de ce liquide.
  - » Malheureusement le liquide avait été filtré à travers un tamis très serré de toile de batiste, qui servait habituellement à la préparation de pulpes musculaires contenant le virus de la maladie de Chabert. On ne s'en aperçut qu'après l'injection. Comme le tamis était toujours lavé après avoir servi, j'espérai qu'il n'aurait pas contaminé le liquide charbonneux injecté sur mes dix animaux. Mes espérances furent déçues. Dès le lendemain de l'inoculation, je constatai que tous mes animaux, sans exception, étaient sous le coup de l'invasion de la maladie de Chabert. Chose remarquable et importante, les plus touchés étaient ceux qui avaient été opérés en dernier lieu, et, parmi les moins malades, le volume de la tumeur locale déterminée par l'inoculation allait en croissant du premier au dernier. Or, le

liquide injecté avait été puisé dans le même récipient, une petite cuvette étroite, et avait fourni à la seringue d'autant plus de particules solides qu'on se rapprochait plus du fond.

» Comme résultat définitif, les six derniers moutons opérés succom-

bèrent tous. Les quatre premiers seuls survécurent.

- » Un mois après, ces quatre sujets présentent encore des traces locales, dont l'importance est exactement en rapport avec l'ordre dans lequel ils furent inoculés. Sur le n° 1, plus de tumeur; simple desquamation épidermique. Le n° 2, qui fut à peine plus malade que le n° 1, présente un cordon sous-cutané dur, un peu noueux. On constate sur le n° 3 une tumeur dure, qui a succédé à un abcès cicatrisé. Enfin, c'est un abcès, non encore fermé complètement, qui existe sur le n° 4.
- » On fait alors, à l'autre cuisse, une inoculation d'épreuve, avec une très notable quantité de virus. Les effets locaux et généraux en furent d'une extrème bénignité, mais non pas égale sur tous les sujets. En effet, j'eus la satisfaction de constater que la bénignité fut moindre sur les moutous que la première expérience avait le moins touchés. La constatation de cette inversion a son importance, parce qu'elle prouve que les différences constatées dans la première expérience ne tenaient pas à une disposition particulière des animaux.
- » En résumé, cette intéressante expérience donne une nouvelle preuve de la non-identité du charbon bactéridien et de la maladie de Chabert.
  - » Elle démontre de plus:
- » 1° Que le virus de la première maladie ne peut pas jouer le rôle de vaccin, à l'égard du virus de la seconde;
- » 2º Que les moutons algériens ont la même aptitude que les moutons français à contracter la maladie de Chabert;
- » 3° Que la quantité de virus employée pour inoculer cette maladie exerce une influence énorme sur les résultats des inoculations : les effets étant toujours mortels, quand la quantité est notable; toujours plus ou moins bénins, quand la quantité est extrêmement minime;
- » 4° Que, même à leur plus grand degré de bénignité, les effets d'une première inoculation communiquent l'immunité. »

#### NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'un Membre qui remplira, dans la Section de Géométrie, la place laissée vacante par le décès de M. Chasles.

Au premier tour de scrutin, le nombre des votants étant 55,

M.	Jordan	obtient.	۰	٠		à	٠	33	suffrages.
M.	Mannheim	» .						21	D
M.	Darboux	zi c						I	<b>&gt;&gt;</b>

M. Jordan, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu. Sa nomination sera soumise à l'approbation du Président de la République.

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

VITICULTURE. — Sur l'œuf d'hiver du Phylloxera. Extrait d'une Lettre de M. Lichtenstein à M. Dumas.

(Renvoi à la Commission du Phylloxera.)

- « Hier j'ai été à la recherche des œufs d'hiver, pour moi le seul œuf vrai. Je l'ai trouvé, comme l'a déjà dit M. Mayet, en très grande quantité sur le bois de deux ans du Clinton.
- » Ce bois de deux ans est le petit bout de sarment que laisse la taille chaque année et qui est enlevé l'année suivante sous forme de crossette adhérente au sarment que l'on taille ras de la souche. En effet, ce n'est plus sur la souche elle-même, mais bien dans les fagots de sarments taillés et destinés à être brûlés (il y a déjà tant de sarments américains que M. Pagezy, après avoir vendu tant qu'il a pu des sarments de Clinton et Taylor à 20<sup>fr</sup> le mille, en a encore à consommer comme bois à brûler) que j'ai trouvé les œufs d'hiver.
- » C'est dire d'avance que les badigeonnage, décorticage ou tout autre remède appliqué au cep, après la taille, ne ferait absolument rien à l'œuf, puisqu'il est alors, non plus sur la souche, mais dans les fagots de sarments taillés. D'où l'on peut conclure que, si la bouture simple porte rarement ou peut-être ne porte jamais l'œuf d'hiver, la bouture pourvue de la

crossette, si elle provient de Clintons qui ont eu beaucoup de galles phylloxériques, en porte presque toujours, et c'est sous cette forme de bouture garnie de crossette, forme réputée par beaucoup de vignerons comme la plus favorable aux plantations, que l'importation du Phylloxera peut se faire le plus facilement.

» Ce matin, j'ai obtenu la première éclosion de l'œuf d'hiver, dont je

n'ai pas à décrire le produit, déjà connu depuis plusieurs années.

- » Je constate que cette éclosion a lieu ici près d'un mois plus tôt que dans la Gironde, où je n'ai obtenu des éclosions de l'œuf d'hiver que vers la fin d'avril (en 1876). Du reste, je n'entends nullement établir cette date comme certaine, car il faut tenir compte, je crois, de la douceur exceptionnelle de l'hiver. Les jeunes feuilles du Clinton se développent: rien donc de plus naturel que de voir éclore avec elles un insecte destiné à former des galles et ne pouvant les former que sur les plus jeunes feuilles, au moment où elles offrent encore, dans leur bourgeon à peine entr'ouvert, un abri à la fondatrice, très délicate et sans défense, qui sera déjà enfermée dans sa galle lorsque la feuille s'étalera.
- » Ce procédé de formation de galles paraît être le même dans tout le groupe des Pemphygiens, auquel les Phylloxériens se rattachent si étroitement (je ne vois de différence que dans les pontes d'été, qui sont ovigemmes chez les Phylloxériens et vivigemmes chez les Pemphigiens). La galle se forme toujours sur la surface opposée à celle qui est piquée par l'insecte : le puceron de l'ormeau, par exemple, pique la feuille par-dessous, et la galle s'élève sur la feuille; le Phylloxera pique la feuille par-dessus, et la galle se développe sous la feuille. »

ÉCONOMIE RURALE. — Recherches sur les causes qui permettent à la vigne de résister aux attaques du Phylloxera dans les sols sableux. Note de M. Saint-André.

### (Renvoi à la Commission du Phylloxera.)

- « Les diverses hypothèses faites dans le but d'expliquer les causes de la résistance des vignes dans quelques terrains, et particulièrement dans les sols sableux, n'ont pas été confirmées par les recherches que nous avons entreprises à la station agronomique de Montpellier.
- » La mobilité des sables, l'absence de crevasses dans les sols sableux, l'acuité des particules, la finesse de celles-ci, ne sont en aucune façon les

causes de la résistance des vignes; la pauvreté des terres en chaux, la grande proportion de silice qu'elles renferment, leur richesse colossale en acide phosphorique ou en chlorure de sodium, ne sont pas davantage les raisons de l'immunité dont jouissent les vignes dans les terrains sableux. En effet, on rencontre de magnifiques vignobles dans les terres graveleuses, immobiles, où il n'y a aucun obstacle au cheminement souterrain du Phylloxera; d'autre part, on trouve des vignes résistantes dans des sables dont aucun grain n'est anguleux, où toutes les particules ont les arêtes arrondies, et, dans l'immeuse majorité des cas, la petitesse des particules sableuses n'atteint pas la ténuité des particules argileuses.

» L'expérience démontre que la plupart des sols sableux favorables à la culture actuelle de la vigne contiennent plus de 12 pour 100 de chaux, et renferment parfois une moindre quantité de silice que certaines terres dans lesquelles la vigne succombe par le Phylloxera; l'une de celles-ci contenait 82 pour 100 de silice, tandis que les sables du littoral de la Méditerranée en ont rarement plus de 75 pour 100. Ceux-ci renferment une quantité d'acide phosphorique inférieure à celle contenue dans de nombreuses terres où les vignobles ont depuis longtemps disparu.

» C'est à tort que l'on fait jouer dans cette question un rôle important au chlorure de sodium; les recherches faites dans notre laboratoire par M. A. Pavlowsky ont montré que les sables dans lesquels la vigne possède au plus haut degré l'immunité sont fort pauvres en sel marin (au moins jusqu'à 1<sup>m</sup> de profondeur); quelques-uns ne renferment que des traces de cette substance, qui est toujours en quantité appréciable dans les terres occupées autrefois par les vignes.

» La présence d'un courant d'eau souterrain, noyant constamment le système radiculaire, est également inadmissible; la détermination de la quantité d'eau contenue dans les sols sableux, à différentes profondeurs et à diverses époques, montre que ces terrains sont, pour la plupart, très pauvres en eau; l'humidité qu'ils contiennent est notablement inférieure à celle qui se trouve, à la même époque, dans d'autres sols où la présence du Phylloxera rend la culture de la vigne impossible.

» Toutefois, l'étude des circonstances qui agissent sur la circulation de l'eau dans le sol apprend qu'en présence du Phylloxera les mouvements de l'eau dans la terre jouent un rôle de premier ordre; on constate qu'il existe un rapport intime entre la capacité capillaire d'un sol pour l'eau, c'est-à-dire la quantité d'eau que ce sol peut retenir physiquement quand il est saturé par ce liquide, et la résistance des vignes au Phylloxera. Dans

Ies terres qui possèdent la plus faible capacité capillaire, la vigne est absolument indemne; dès que cette faculté s'accroît, la végétation est moins luxuriante, la vigne souffre de la présence du terrible puceron; cette plante succombe rapidement sous les atteintes de celui-ci, lorsque la quantité d'eau retenue par le sol dépasse une certaine limite oscillant autour de 40 pour 100.

- » Nos observations ont porté sur 165 terres, dont 100 provenant de vignobles détruits des départements de l'Hérault, du Gard et de Vaucluse, et 65 prélevées, les unes dans les remarquables plantations de vignes faites sur les cordons littoraux des environs d'Aigues-mortes et de Palavasles-Flots, les autres dans les alluvions sablonneuses de la Durance, les plaines du département des Landes et les dunes de l'Océan. La culture de la vigne dans les terrains sableux présente des garanties d'immunité absolue, quelques vignobles du littoral méditerranéen sont presque séculaires; l'un des sables de l'Océan est cultivé en vigne depuis soixante ans. Ces plantes n'ont pas été attaquées par le Phylloxera, dont les ravages se sont exercés sur tous les vignobles voisins; le puceron a complètement disparu des plants de vignes phylloxérés qui ont été transplantés dans les sables d'Aigues-mortes. La capacité capillaire du sol pour l'eau a varié de 23 à 35,8 pour 100 pour tous les sols indemnes; elle s'est élevée de 35,20 à 42,5 pour 100 dans toutes les terres où la végétation de la vigne est languissante; elle a toujours été supérieure à 40 pour 100 dans les terrains où les vignobles disparaissent rapidement sous les attaques de l'insecte.
- » La vigueur des vignes américaines est étroitement liée à la capacité capillaire du sol; en général, elles réussissent encore dans des terres dont la faculté hygroscopique atteint et même dépasse 45 pour 100; mais, comme pour les vignes indigènes, il est impossible pour l'instant de fixer une limite précise, car on constate sous ce rapport une sensible différence suivant les espèces, les variétés et les modes de culture.
- » Plusieurs faits paraissent confirmer le rapport inverse observé entre la résistance de la vigne et la capacité capillaire du sol.
- » 1º La vigne est morte dans des terres constituées par 70 à 82 pour 100 de silice et dont la capacité capillaire était supérieure à 45 pour 100.
- » 2° A l'École d'Agriculture de Montpellier, les vignes ont disparu en premier lieu dans les sols où la capacité capillaire était la plus considérable; elles végètent encore dans les terrains de moindre capacité capillaire;

- » 3° En déterminant la capacité capillaire de plusieurs parcelles d'un vignoble, il a été possible de les classer dans un ordre représentant absolument celui dans lequel un même cépage avait successivement disparu de ces différentes parcelles.
- » En admettant que la faible capacité capillaire d'une terre soit la cause directe ou indirecte de la résistance des vignes, on peut expliquer la prédisposition des terres argileuses ou marneuses à l'envahissement par le Phylloxera, les bons effets du défoncement dans certains sols, le succès du drainage dans plusieurs circonstances, la végétation remarquable des vignes américaines dans des terres ayant un sous-sol perméable, la réussite de ces plantes dans des sols riches en fer ou en silice; on comprend l'influence nuisible d'un excès d'humidité ou d'une grande richesse en matières organiques, le funeste effet de l'apport de limons fertiles dans des terres sableuses, l'insuccès de la culture de la vigne dans quelques parties basses des cordons littoraux; on conçoit la vigueur conservée par la vigne dans des sols très caillouteux, au bord des chemins où de nombreux graviers se trouvent mélangés à la terre arable, auprès des murs de soutènement de champs plus élevés que le sol voisin; la reprise des vignes dans quelques pièces où l'on a récemment creusé des puits et de grandes tranchées serait fort compréhensible.
- » Si les recherches que nous poursuivons sur ce sujet confirment le résultat de nos premières expériences, la pratique obtiendra des renseignements importants par la simple détermination de la capacité capillaire d'un terrain. En effet, il existe en France de grandes surfaces sableuses, caillouteuses, arides, assez bien situées pour permettre la maturité du raisin et où les viticulteurs pourront planter des vignes indigènes, sans craindre les ravages du redoutable parasite. Quelques terrains dont la capacité capillaire est relativement faible pourront, à l'aide de certaines opérations culturales, être suffisamment modifiés pour qu'on puisse y créer des vignobles indemnes de Phylloxera. Des sols actuellement incultes et sans valeur ne tarderont pas à se couvrir de vignes et à prendre rang parmi les terres les plus productives. »

MINÉRALOGIE. — Sur la bismuthine produite par les houillères incendiées. Extrait d'une Lettre adressée à M. Boussingault par M. MAYENÇON.

(Renvoi à l'examen de M. Damour.)

- « Ce minéral accompagne assez fréquemment la galène sublimée dont j'ai signalé l'existence à Montrembert (†). Je l'ai d'abord confondu avec le sulfure d'antimoine, qui est produit dans les mêmes circonstances.
- » En février 1880, je l'ai trouvé à peu près pur au puits Rosier, à Chavassieux. Il se montrait tapissant les parois d'une bouche formée par deux grosses pierres disjointes. Ses cristaux, en aiguilles brillantes, extrêmement ténues, souvent longues de plusieurs centimètres, étaient entre-croisés dans tous les sens et d'un effet remarquable.
- » J'en ai recueilli 3gr à 4gr, espérant bientôt faire une nouvelle récolte. Huit jours après, je suis retourné au puits Rosier; mais, à mon grand regret, la bouche était fermée par des scories de fourneau qu'un ouvrier avait déposées. Tout était froid; les vapeurs avaient pris une autre direction.
- » J'ai retrouvé depuis la bismuthine à Montrembert et à Chavassieux. La température à laquelle elle se dépose est assez élevée : un thermomètre placé au voisinage monte rapidement au-dessus de 300°; un fil de plomb y fond immédiatement. D'ailleurs, souvent on voit pendant la nuit une flamme livide s'échapper des fissures.
- » Généralement, les bouches dans lesquelles on trouve le sulfure de bismuth présentent à la surface du sol, où la température est beaucoup moins élevée, d'autres corps sublimés dont la couleur varie du jaune pâle au rouge vermillon, couleurs qui perdent de leur vivacité par le refroidissement. Au nombre de ces substances, on trouve abondamment le réalgar et l'orpiment, puis de l'acide arsénieux, du soufre, des chlorures, des iodures et des fluorures de divers métaux.
- » Je n'ai pas rencontré la bismuthine dans les roches encaissant la houille. Je suis porté à croire qu'il en existe dans les rognons de fer carbonaté où j'ai rencontré de la galène. »
- M. H. Lefèvre adresse un Mémoire manuscrit, intitulé « Métrologie générale et son application à la théorie des monnaies et du change ».

(Renvoi à la Commission de Statistique.)

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, février 1878.

M. Laliman adresse à l'Académie plusieurs bouteilles remplies de sèves de quelques cépages américains.

(Renvoi à la Commission du Phylloxera.)

#### CORRESPONDANCE.

- M. le Ministre de la Guerre adresse, pour la Bibliothèque de l'Institut, un exemplaire du Tome XXXVI (3° série) du « Recueil des Mémoires de Médecine, de Chirurgie et de Pharmacie militaires ».
- M. le Ministre de l'Instruction publique ayant invité l'Académie à lui présenter un certain nombre de ses Membres pour prendre part aux travaux du Congrès des Électriciens, l'Académie, sur la proposition de la Section de Physique, désigne au choix de M. le Ministre les Membres des Sections de Physique, de Chimie et de Mécanique.
- M. Gould, nommé Correspondant pour la Section d'Astronomie, adresse ses remercîments à l'Académie.
- MM. MARVAUD, POINCARÉ adressent leurs remercîments à l'Académie, pour les distinctions dont leurs travaux ont été l'objet dans la dernière séance publique.
- M. Ch. Brame prie l'Académie de le comprendre parmi les candidats à la place de Correspondant de la Section d'Économie rurale devenue vacante par le décès de M. Kuhlmann.
- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1º Un Mémoire de M. G. Zurria, intitulé « Sullo sviluppo della funzione perturbatrice nella teoria dei pianeti ».
- 2° « Les colonies animales et la formation des organismes », par M. Edm. Perrier.
- 3° Un Ouvrage de M. Rood, intitulé « Théorie scientifique des couleurs ».

4° Un Ouvrage de M. E. Blavier, portant pour titre : « Des grandeurs électriques et de leur mesure en unités absolues ».

5° Une Brochure de M. R. Wolf, portant pour titre « Ueber die Abspiegelung der Sonnenfleckenperiode in den zu Rom beobachteten magnetischen Variationen ».

6° Un Mémoire de M. E. Villari, intitulé « Sulle scariche interne dei condensatori elettrici ».

M. le Secrétaire perpétuel présente, au nom de M. le prince Boncompagni, la livraison de mai 1880 du « Bullettino di bibliografia e di storia delle Scienze matematiche e fisiche ».

Le numéro actuel est consacré à la suite de l'étude que M. Boncompagni publie sur le Traité d'Arithmétique du P. Smeraldo Borqhetti Lucchese.

M. le Secrétaire perpétuel donne communication d'une Lettre par laquelle M. P. Godron fait hommage à la Bibliothèque de l'Institut des différents Mémoires publiés par son père. Après avoir remercié M. Godron au nom de l'Académie, M. le Secrétaire perpétuel exprime le vœu que les savants qui appartiennent à l'Académie ou sont en relation avec elle adressent l'ensemble de leurs publications à la Bibliothèque, qui s'enrichirait ainsi d'une précieuse collection.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur des fonctions qui proviennent de l'équation de Gauss. Note de M. Halphen, présentée par M. Hermite.

« Soient m, n, p trois nombres entiers positifs; posons

$$\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{1}{p} = 1 - \frac{2}{\mu}$$

et envisageons un cas de l'équation de Gauss, savoir

$$(1) \qquad x(x-1)\gamma'' + \left[\left(1-\frac{1}{m}\right)(x-1) + \left(1-\frac{1}{n}\right)x\right]\gamma' + \frac{1}{\mu}\left(\frac{1}{\mu} + \frac{1}{p}\right)\gamma = 0.$$

» M. Schwarz a fait voir (Journal de Borchardt, t. 75) que cette équation s'intègre algébriquement dans les cas, en petit nombre, où  $\mu$  est négatif. Dans le Mémoire que l'Académie a récemment couronné, j'ai eu l'occasion de réunir la solution de ces cas en une formule unique. Voici comment. Le nombre  $\mu$  étant négatif, il existe trois polynômes entiers X, Y, Z, dont

les degrés sont  $-\frac{\mu}{m} - \frac{\mu}{n}, -\frac{\mu}{p}$ , et qui satisfont à l'identité

$$\mathbf{X}^m + \mathbf{Y}^n + \mathbf{Z}^p = \mathbf{0}.$$

Soit  $\eta$  la variable qui figure dans ces polynômes. En liant  $\eta$  et x par les relations compatibles

(3) 
$$x = -\frac{\mathbf{X}^n}{\mathbf{Z}^p}, \quad x - 1 = \frac{\mathbf{Y}^n}{\mathbf{Z}^p}$$

on obtient, pour les intégrales de (1),

$$\gamma_{i} = \eta Z^{\frac{p}{\mu}}, \quad \gamma_{2} = Z^{\frac{p}{\mu}}.$$

" Je me propose d'expliquer ici comment ces résultats s'étendent au cas  $\mu > 0$ .

» Soit  $F(\alpha, \beta, \gamma, x)$  une série hypergéométrique. Faisant les suppositions

$$\alpha = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{m} - \frac{1}{n} + \frac{1}{p} \right), \quad \beta = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{m} - \frac{1}{n} - \frac{1}{p} \right), \quad \gamma = 1 - \frac{1}{m},$$

j'écrirai abréviativement

$$F(\alpha, \beta, \gamma, x) = [m, n, p, x].$$

Je prends le rapport n de deux intégrales de (1) sous la forme

(5) 
$$\eta = \left(\frac{1}{x}\right)^{\frac{1}{p}} \frac{\left[-p, n, m, \frac{1}{x}\right]}{\left[p, n, m, \frac{1}{x}\right]}.$$

Les deux développements qui figurent ici ne sont valables que pour  $\mod x > 1$ . Il faut leur substituer, par la pensée, les intégrales qui subsistent toujours. Une étude facile fait voir que x reste toujours une fonction uniforme de  $\eta$ . Cette fonction ne pouvant être rationnelle dans l'hypothèse  $\mu > 0$ , on en conclut que le point dont  $\eta$  est l'affixe reste dans une portion limitée du plan, disons la région de  $\eta$ . Je fais maintenant

(6) 
$$\begin{cases} X(\eta) = (-1)^{\frac{1}{m}} \left[ p, n, m, \frac{1}{x} \right]^{\frac{\mu}{m}}, \\ Y(\eta) = \left( 1 - \frac{1}{x} \right)^{\frac{1}{n}} \left[ p, n, m, \frac{1}{x} \right]^{\frac{\mu}{n}}, \\ Z(\eta) = \left( \frac{1}{x} \right)^{\frac{1}{p}} \left[ p, n, m, \frac{1}{x} \right]^{p}. \end{cases}$$

- » Les trois fonctions ainsi définies sont synectiques dans la région de  $\eta$ . Elles ont pour uniques zéros, tous simples, les diverses valeurs de  $\eta$  qui correspondent respectivement à  $x=0,1,\infty$ . Elles satisfont (par construction) à l'identité.(2) et fournissent les intégrales de (1) suivant les formules (3), (4).
- » Ce qu'il importe de savoir, c'est la nature des développements dont ces fonctions sont susceptibles dans toute la région de  $\eta$ . A cet effet, il faut connaître la nature de cette région. Or, le problème qui se pose ici se résout très aisément grâce aux travaux antérieurs de Riemann, de Kummer et de M. Schläfli.
- " Les valeurs de  $\eta$ , qui répondent à une valeur de x, dérivent les unes des autres par une série de substitutions linéaires. Je trouve dans le Mémoire de M. Schläfli (Math. Annalen, t. III) tous les éléments nécessaires à la formation de ce groupe. Il y va figurer la fonction gamma pour chacun des huit arguments  $\frac{1}{2}\left(1\pm\frac{1}{m}\pm\frac{1}{n}\pm\frac{1}{p}\right)$ , et j'écrirai, pour abréger,

$$(abc) = \Gamma \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{(-1)^a}{m} + \frac{(-1)^b}{n} + \frac{(-1)^c}{p} \right].$$

» Le groupe dont il s'agit dérive de trois substitutions

$$\eta'=e^{\frac{2i\pi}{p}}\eta, \quad \zeta'=e^{\frac{2i\pi}{m}}\zeta, \quad \xi'=e^{\frac{2i\pi}{n}}\xi,$$

où  $\zeta$ ,  $\xi$  sont les fonctions linéaires de  $\eta$  que voici :

$$\zeta = \frac{\Gamma\left(-\frac{\mathbf{i}}{p}\right)(000)(010)\eta + \Gamma\left(\frac{\mathbf{i}}{p}\right)(001)(011)}{\Gamma\left(-\frac{\mathbf{i}}{p}\right)(000)(100)\eta + \Gamma\left(\frac{\mathbf{i}}{p}\right)(001)(101)} \cdot \xi = \frac{\Gamma\left(-\frac{\mathbf{i}}{p}\right)(000)(100)\eta + \Gamma\left(\frac{\mathbf{i}}{p}\right)(001)(101)}{\Gamma\left(-\frac{\mathbf{i}}{p}\right)(010)(110)\eta + \Gamma\left(\frac{\mathbf{i}}{p}\right)(011)(111)} \cdot \xi$$

Ces trois substitutions, et par suite toutes celles du groupe, laissent inaltéré, comme on le prouve facilement, le cercle (R) ayant l'origine pour centre et dont le rayon R est donné ainsi:

$$\mathbf{R^2} = \left[ \frac{\Gamma\left(\frac{\mathbf{i}}{p}\right)}{\Gamma\left(-\frac{\mathbf{i}}{p}\right)} \right]^{3} \frac{(\mathtt{oot})(\mathtt{oit})(\mathtt{iot})(\mathtt{iit})}{(\mathtt{ooo})(\mathtt{oio})(\mathtt{ioo})(\mathtt{iio})}.$$

Ce résultat permet de prouver que la région de  $\eta$  est limitée par le cercle (R).

Donc les fonctions X, Y, Z sont développables à l'intérieur de ce c ercle suivant les puissances croissantes de  $\eta$ . Ces développements ont les formes suivantes :

$$\begin{split} \mathbf{X}(\eta) &= (-1)^{\frac{1}{m}} + a_1 \eta^p + a_2 \eta^{2p} + a_3 \eta^{3p} + \dots, \\ \mathbf{Y}(\eta) &= 1 + b_1 \eta^p + b_2 \eta^{2p} + b_3 \eta^{3p} + \dots, \\ \mathbf{Z}(\eta) &= \eta + c_4 \eta^{p+i} + c_2 \eta^{2p+i} + c_3 \eta^{3p+i} + \dots. \end{split}$$

Ils peuvent être calculés, terme par terme, au moyen des formules (5) et (6). Ils sont propres à représenter toutes les valeurs de x.

» Dans une prochaine Communication, je dirai quelles sont les propriétés et quel usage on peut faire de ces nouvelles fonctions, comment on peut encore les généraliser en prenant pour point de départ d'autres équations linéaires du second ordre; je montrerai aussi les liens intimes qui unissent mes recherches à celles dont M. Poincaré a donné un résumé si remarquable dans des Communications récentes (14 et 21 février).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur une nouvelle application et quelques propriétés importantes des fonctions fuchsiennes. Note de M. H. Poincaré.

« Considérons un groupe fuchsien G quelconque et les différentes fonctions fuchsiennes qui correspondent à ce groupe. Je suppose que G soit tel que toutes ces fonctions fuchsiennes n'existent qu'à l'intérieur du cercle fondamental. Toutes ces fonctions fuchsiennes seront liées par des équations algébriques et seront fonctions rationnelles de deux d'entre elles, que j'appellerai x et y, et entre lesquelles il y aura une relation algébrique

$$f(x,y)=0.$$

» Si l'on pose

$$t_1 = \sqrt{\frac{dx}{dz}}, \quad t_2 = z\sqrt{\frac{dx}{dz}}$$

(z étant l'argument des fonctions fuchsiennes),  $t_4$  et  $t_2$  seront les intégrales d'une équation linéaire

(2) 
$$\frac{d^2t}{dx^2} = \varphi(x, y)t,$$

 $\varphi$  étant rationnel en x et y.

» Envisageons une intégrale abélienne de première espèce

$$u(x, y)$$
.

Remplaçons-y x et y par leurs valeurs en fonction de z; u deviendra holomorphe en z et pourra, par conséquent, être représenté à l'intérieur du cercle fondamental par une série ordonnée suivant les puissances de z. L'emploi des fonctions fuchsiennes nous donne donc l'intégrale u sous la forme suivante,

 $u = \theta_1(z), \quad x = \frac{\theta_2(z)}{\theta_3(z)},$ 

 $\theta_4,\,\theta_2,\,\theta_3$  étant des séries ordonnées suivant les puissances de z et toujours convergentes.

- » Quand z subit une opération quelconque du groupe G, le point  $(x, \gamma)$  décrit un cycle, et, par conséquent, u augmente d'une période. Considérons le groupe des opérations qui consistent à augmenter u d'une période. Ce groupe, d'après ce qui précède, devra être isomorphe au groupe G.
- » Si, par conséquent, le groupe G est dérivé de moins de 2p + 2 opérations, l'intégrale u ne pourra avoir 2p + 2 périodes distinctes, et, par conséquent, la relation (1) sera au plus du genre p.
- » Cette limite peut, le plus souvent, être abaissée, car, pour que l'isomorphisme dont j'ai parlé plus haut puisse avoir lieu, il faut, dans certains cas, qu'il y ait entre les périodes de u certaines relations linéaires, de sorte que ces périodes cessent d'être distinctes.
- » C'est ainsi que la relation (1) peut être du genre zéro, bien que le groupe G soit dérivé d'un nombre quelconque d'opérations.
- » Par conséquent, les fonctions fuchsiennes permettent d'intégrer une infinité d'équations telles que (2), où  $\varphi$  est rationnel en x, et non plus seulement en x et en  $\gamma$ ; bien que ces équations présentent un nombre quelconque de points singuliers.
- » Ainsi, si a, b, c et les coefficients sont convenablement choisis, si la différence des racines des équations déterminantes relatives à chacun des points singuliers

 $a, b, c, \infty$ 

est une partie aliquote de l'unité, l'équation

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = y \left[ \frac{\mathbf{A}}{(x-a)^2} + \frac{\mathbf{A}'}{x-a} + \frac{\mathbf{B}}{(x-b)^2} + \frac{\mathbf{B}'}{x-b} + \frac{\mathbf{C}}{(x-c)^2} + \frac{\mathbf{C}'}{x-c} \right]$$

est intégrable à l'aide des équations fuchsiennes.

» Je citerai aussi, parmi les équations intégrables à l'aide des fonctions fuchsiennes, certaines équations à coefficients doublement périodiques. M. Picard a démontré que ces équations s'intégraient par les fonctions elliptiques toutes les fois qu'il n'y a d'autre point singulier que des pôles. Elles s'intégreront par les fonctions fuchsiennes et zétafuchsiennes s'il n'y a que des pôles et un point critique algébrique. Elles s'intégreront aussi à certaines conditions quand même il y aurait plus d'un point critique algébrique.

» Nous avons trouvé plus haut une limite supérieure du genre de la relation (1). D'autres considérations fournissent une limite inférieure. Dans tous les exemples que j'ai eu l'occasion d'étudier jusqu'ici, ces deux limites coïncident, de sorte que l'on connaît exactement le genre de la relation (1). Tout ce qui précède, je le répète, ne s'applique qu'à celles des fonctions fuchsiennes qui n'existent qu'à l'intérieur du cercle fondamental. »

ASTRONOMIE PHYSIQUE. — Sur les relations entre les taches solaires et les variations magnétiques. Lettre de M. R. Wolf à M. Janssen.

- « Je viens de compléter ma statistique solaire pour l'année 1880.
- "L'année 1880 est la trente-quatrième de mes observations solaires, la cent-trente-deuxième de ma série des nombres relatifs mensuels et la deux-cent-soixante-dixième de la période pour laquelle j'ai établi les époques de maximum et de minimum et le cycle de 11 $\frac{1}{9}$ . Elle est caractérisée par le Tableau suivant, dans lequel n désigne le nombre de jours où le Soleil a été vu sans taches par une lunette de 5 pieds, avec un grossissement de 64, r le nombre relatif moyen déduit de la fréquence et de la grandeur des taches, et  $\Delta v$  l'augmentation de la variation magnétique en déclinaison depuis l'année précédente :

1880.	n,	r.	$\Delta \nu$ .
Janvier	7	24,o	0,03
Février	6	27,5	0,83
Mars	5.	19,3	0,61
Avril	2	19,5	2,19
Mai	4	23,5	0,15
Juin	0	34,1	0,59
Juillet	5	21,9	0,79
Août	0	48,1	0,56
Septembre	0	66,0	1,76
Octobre	0-	43,0	2,19
Novembre	3	30,7	1,70
Décembre	1	29,6	0,49
Année	33	32,3	0,99

- » Les valeurs de n et de r se déduisent, en première ligne, des observations de Zürich, que j'ai complétées par les séries reçues d'Athènes, de Leipzig, Madrid, Moncalieri, Palerme, Peckeloh, Rome et Washington. Les valeurs de  $\Delta v$  sont des moyennes tirées des observations de Christiania, Milan, Moncalieri, Munich, Paris (Montsouris), Prague et Vienne.
- » En joignant la valeur de r obtenue pour l'année 1880 à la série des valeurs obtenues pour les années précédentes, j'ai formé le Tableau suivant :

Année.	$r_{*}$	Année.	r,	Année.	r.
1866	16,3	1871	111,2	1876	11,3
1867	7,3	1872	101,7	1877	12,3
1868	37,3	1873	66,3	1878	3,4
1869	73,9	1874	44,6	1879	6,0
1870	139,1	1875	17,1	1880	32,3

- » On voit du premier coup d'œil que la courbe solaire remonte rapidement et que l'on peut présumer un maximum de 1882 à 1883.
- » Les formules établies par moi depuis de longues années, pour déduire les variations magnétiques des nombres relatifs solaires, donnent, pour 1879 à 1880,

$$\Delta v = 0,045(32,3-6,0) = 1',18,$$

et les observations de sept stations ont donné (voir le premier Tableau) en moyenne

$$\Delta v \doteq o', gg.$$

» L'accord remarquable entre ces deux valeurs fait ressortir de nouveau la justesse de mes formules; le détail de ces recherches prouve clairement que la première valeur est plus sûre que la seconde. »

# PHYSIQUE. — Sur la viscosité des gaz. Note de M. WILLIAM CROOKES. (Extrait.)

- « La viscosité d'un gaz est la résistance qu'il présente au glissement de ses molécules les unes sur les autres. M. Maxwell a été conduit, théoriquement, à établir que le coefficient de frottement ou la viscosité devait être indépendante de la densité du gaz. Des expériences instituées à cet effet, en opérant sur l'air, démontraient qu'entre o<sup>m</sup>,762 et o<sup>m</sup>,013 de pression le calcul et l'expérience s'accordaient.
- » A la vérité, la loi signalée par M. Maxwell suppose qu'on agit sur un gaz dont les molécules jouissent d'un libre parcours moyen très faible, com-

paré aux dimensions de l'appareil qui le contient. Tel est le cas pour des expériences effectuées dans les limites de pression énoncées plus haut. Mais il est facile, au moyen des procédés actuellement connus, d'atteindre des exhaustions bien plus élevées, et il était à croire que, dans ces conditions de libre parcours moyen plus étendu, les coefficients de frottement des molécules des gaz, déterminés pour des pressions ou densités plus fortes, ne seraient plus applicables.

- » Avec la pompe de Sprengel, on obtient facilement un vide dans lequel la distance moyenne de libre parcours des molécules gazeuses peut être appréciée en centimètres ou même en mètres.
- » Supposons, par exemple, que la course moyenne des molécules d'air soit de  $\frac{1}{10000}$  de millimètre à la pression ordinaire, elle deviendra de o<sup>m</sup>,001 sous la pression de  $\frac{1}{1000000}$  d'atmosphère; elle atteindra o<sup>m</sup>,10 au  $\frac{1}{10000000}$  et 10<sup>m</sup> au  $\frac{1}{100000000}$  d'atmosphère, vide que les appareils actuels nous donnent la facilité d'atteindre. En négligeant quelques corrections de détail, ce vide correspond à une hauteur de 144<sup>km</sup> au-dessus de la surface de la Terre. Plus loin, la course de libre parcours prendrait des proportions comparables aux distances planétaires : à  $320^{km}$ , elle atteindrait déjà  $16000000^{km}$ , et à  $450^{km}$  environ cette longueur égalerait la distance qui nous sépare de Sirius.
- » Pour apprécier la viscosité d'un gaz comparé à l'air, l'auteur se sert d'une plaque de mica suspendue par un fil fin de verre dans le ballon renfermant le gaz objet de l'étude. Le fil ayant été soumis à une torsion, on observe les oscillations de la plaque de mica et on en déduit le coefficient de viscosité relativement à l'air, par des expériences comparatives. On ne s'est pas arrêté aux exhaustions exprimées en millimètres; on a poursuivi les expériences jusqu'aux millionièmes d'atmosphère, qu'on représente par M. Le vide le plus parfait qu'on ait obtenu étant égal à 0,02 M, la pression du gaz se trouvait, par rapport à la pression ordinaire, comme une seconde de temps à douze mois ou o<sup>m</sup>,001 à 13000<sup>m</sup>.
- » En comparant les résultats de ses propres expériences avec ceux de ses prédécesseurs, l'auteur trouve les rapports suivants, à l'égard de la viscosité de quelques gaz :

	Graham.	Kundt et Warburg.	Maxwell. Crookes.
Air	1,0000	1,0000	. 1,0000 1,0000
Oxygène	1,1099	» .	» 1,1185
Azote,	0,971	» »	
Acide carbonique	0,807	o,806	o,859 0,9715
Oxyde de carbone	0,971	est est so 🐞 🙉 🗆 🚉	» o,9715
Hydrogène	0,4855	o,488	0,5156 (2.70 to 9,4439)
C. R., 1881, 1er Seme	stre. (T.	KCII, Nº 44.)	114

- » Les résultats de M. Graham sont déduits théoriquement de ses expériences sur la transpiration des gaz.
- » Le rapport entre l'air, l'oxygène, l'azote et l'oxyde de carbone, se maintient sans grande altération sous des pressions différentes et tel qu'on le trouve à 0,760. Il n'en est pas ainsi pour l'acide carbonique. Le rapport entre ce gaz et l'air se maintient de 760<sup>mm</sup> à 650<sup>mm</sup>. Il diminue ensuite à mesure que la pression devient moindre, jusqu'à 50<sup>mm</sup> ou 55<sup>mm</sup>; à ce terme, ce rapport redevient constant.
- » Quant à l'hydrogène, il se distingue absolument de tous les autres gaz. Sa viscosité reste la même depuis 0,760 jusqu'au millième d'atmosphère.
- » Il était probable que, en augmentant la pression, un gaz facilement liquéfiable deviendrait plus promptement visqueux qu'un gaz éloigné du point de liquéfaction. L'hydrogène, le plus résistant des gaz au changement d'état, est aussi le moins propre, en effet, à devenir visqueux par la pression. Le gaz oxygène et l'azote, un peu moins difficiles à condenser que l'hydrogène, montrent dans les mêmes circonstances une augmentation appréciable de viscosité. L'acide carbonique, qui devient liquide à 15° sous la pression de 56<sup>atm</sup>, éprouve un accroissement si rapide de viscosité, qu'en prolongeant jusqu'à ce terme la courbe qui représente les résultats obtenus, on obtient un nombre tel que la résistance qu'il exprime ne peut convenir à un gaz.
- » La loi de Maxwell a été découverte comme conséquence d'une théorie mathématique. Elle suppose l'existence d'un gaz à l'état parfait. Cet état, nous ne le connaissons pas, quoique l'hydrogène semble très près de le réaliser. On peut dire d'un gaz ordinaire qu'il se lie, quant à son état physique, d'un côté à la condition subgazeuse ou liquide, de l'autre à la condition ultra-gazeuse. La première devient prépondérante, quand il est condensé par la pression ou le froid; la seconde l'emporte, quand il est raréfié. Avant de passer à l'un de ces états, les gaz éprouvent quelque perte de leur gazéité. Quand ils s'approchent du point de liquéfaction, l'attraction qui se manifeste entre leurs molécules augmente rapidement, et les effets de la pression cessent d'être seulement réglés par les lois propres aux gaz parfaits. L'accroissement de densité peut être obtenu alors par un plus faible accroissement de pression. Inversement, quand le gaz tend à prendre la forme ultra-gazeuse, c'est la diminution de densité qui précède à son tour la diminution de pression.
- » Quand un gaz passe à l'état ultra-gazeux, il perd graduellement ses caractères et ne présente plus quelques-uns des attributs essentiels à cette classe de corps.

- » Ainsi, la loi de Maxwell, qui suppose que la viscosité des gaz est indépendante de leur densité ou de la pression, reste vraie jusqu'à un certain moment; ensuite elle n'est plus applicable. Tous les gaz entre certaines limites obéissent à cette loi; en dehors de ces limites, ils ne lui sont plus soumis. Pour l'hydrogène, la loi de Maxwell est vraie entre 0,760 et 0,001; pour l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, l'oxygène, l'azote et l'air, elle ne l'est plus que dans des limites étroites de 0,015 à 0,035. Dans ces limites, ces derniers gaz sont parfaits à l'égal de l'hydrogène considéré entre 0,760 et 0,001.
- » Le passage à l'état ultra-gazeux commence à se manifester à la pression de 0,0005. Avec l'hydrogène, il est lent; avec les gaz moins parfaits, il est plus rapide.
- » Dans les gaz ordinaires, les différences de pression sur les parois d'un tube fermé s'égalisent promptement. Dans l'état ultra-gazeux, ces différences peuvent coexister pendant vingt minutes.
- » Dans les gaz, les corps électrisés ne gardent pas leur électricité. Dans un milieu ultra-gazeux, deux feuilles d'or électrisées ont conservé pendant treize mois le même angle de répulsion.
- » La rapidité avec laquelle un corps chaud se refroidit dans un gaz ne changeguère quand on passe de la pression ordinaire à la pression représentée par un vide obtenu au moyen des machines pneumatiques anciennes. Le nombre des molécules contenues dans un espace donné de gaz est diminué, mais la distance moyenne de leur libre parcours s'est accrue. La différence de vitesse avant et après le choc peut compenser la diminution du nombre des molécules. La vitesse du refroidissement se trouve ainsi peu modifiée.
- » Il n'en est plus ainsi quand on a réalisé l'état ultra-gazeux. La vitesse du refroidissement est singulièrement diminuée. C'est ainsi que le passage de 20 M à 2 M produit un effet plus grand que celui de 0,760 à 20 M.
- » Un espace donné, plein d'air à la pression ordinaire, contient des millions de millions de molécules, se remuant rapidement dans toutes les directions, chaque molécule se heurtant contre des millions d'autres molécules par seconde. La distance moyenne de libre parcours est très petite, comparée aux dimensions de l'appareil qui les renferme. L'état gazeux de la matière est donc défini par les collisions fréquentes des molécules qui la constituent. Cet état gazeux se maintient tant que le nombre des collisions peut être considéré comme presque infini. L'état gazeux cesse quand les chocs moléculaires dans un temps donné sont devenus assez rares pour être négligeables, la distance moyenne de leur libre parcours étant

devenue comparable aux dimensions des tubes ou sont enfermés les gaz parvenus à l'état ultra-gazeux. »

## PHYSIQUE. — Intensités lumineuses des radiations émises par le platine incandescent. Note de M. J. VIOLLE.

- « J'ai mesuré à différentes températures, et pour diverses radiations, les intensités lumineuses du platine incandescent (4).
- » Comme températures, j'ai choisi quelques-uns des points de fusion que j'ai précédemment déterminés en degrés du thermomètre à air (²) et que je rappelle ici (en rétablissant le point de fusion de l'or, inscrit par erreur à 1035°):

	0
Point de fusion de l'argent	954
Point de fusion de l'or	1045
Point de fusion du palladium	1500
Point de fusion du platine	1775

- » Pour avoir, par exemple, du platine à 1045°, on mettait un culot de platine d'environ 200gr dans un creuset de biscuit de porcelaine; ce creuset était à son tour introduit dans un second creuset en terre réfractaire, contenant déjà à sa partie inférieure 500gr d'or. Le tout était placé dans un gros four Perrot vertical, traversé, suivant l'axe, d'un long tube en terre réfractaire par lequel on pouvait voir la surface du platine. On chaussait jusqu'à fondre l'or; puis on fermait un peu le robinet d'arrivée du gaz, de manière à provoquer un commencement de solidification; on touchait de nouveau au robinet et, en modifiant ainsi l'arrivée du gaz, on arrivait sans trop de peine à se tenir juste au point de susion. La grande masse du sour assure un champ calorisique constant d'une assez grande étendue, et permet de maintenir aisément la constance.
- » On opérait exactement de même pour amener et maintenir le platine à 954°, le creuset extérieur contenant de l'argent au lieu d'or.
- » Il est un peu plus difficile d'opérer dans le bain de palladium; on y arrive cependant en alimentant le four avec un chalumeau Schlæsing, et protégeant ses creusets par des enveloppes de plombagine. On peut aussi, plus simplement, utiliser le palladium, même à son point de fusion. On

<sup>(1)</sup> Voir, sur ce sujet, une première Note insérée aux Comptes rendus, t. LXXXI, p. 171; 1879.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. LXXXIX, p. 702; 1879.

dispose alors les choses comme avec le platine à sa température de fusion, en employant le four et le chalumeau de MM. Deville et Debray.

- » Pour les mesures photométriques, j'ai successivement employé les deux méthodes par lesquelles on mesure habituellement les intensités lumineuses : comparaison de deux champs lumineux voisins; annulation des lignes isochromatiques provoquées par un polariscope sensible. Je me suis servi à cet effet du spectrophotomètre Gouy et d'un spectrophotomètre Trannin, convenablement modifiés pour l'usage actuel; et, bien que chacun de ces appareils convienne mieux que l'autre dans certains cas, j'ai obtenu ainsi un contrôle précieux des résultats. La source prise comme terme de comparaison a été, dans toutes les expériences, la lampe Carcel type, brûlant 42<sup>gr</sup> d'huile à l'heure.
- » Le Tableau suivant renferme les résultats ainsi obtenus, plus ceux d'une série faite à 775° (température mesurée par la méthode calorimétrique).

	West of the State	n Inter	nsites	
Températures.	$\lambda = 656$ , C.	$\lambda = 589, 2,$ D.	$\lambda = 535,$ $(E = 527).$	$\lambda = 482,$ (F = 486).
o o			(2 - 02/).	(x 400).
775	0,00300	0,00060	0,00030	
954	0,01544	2,01105	0,00715 (?)	,30
1045	0,0505	0,0402 .	0,0265	0,0162
1500	2,371	2,417	2,198	1,894
1775	7,829	8,932	9,759	12,16

» Si donc on prend successivement pour unité l'intensité lumineuse du platine incandescent à 954°, 1045° et 1500°, dans les diverses radiations simples, on a, pour les intensités relatives :

» De ces nombres résultent diverses conséquences, tant pour la loi du rayonnement à haute température que relativement aux mesures de ces hautes températures par la méthode photométrique. Je reviendrai prochainement sur ces deux questions importantes, me bornant aujourd'hui à indiquer la formule

 $I=mT^3(1+\epsilon\alpha^{-T})$ 

comme représentant bien les résultats : I est l'intensité d'une radiation simple; T la température absolue; m,  $\varepsilon$  et  $\alpha$  des constantes qu'il faudra déterminer. »

PHYSIQUE. — Sur le changement de volume qui accompagne le dépôt galvanique d'un métal. Note de M. E. Boury, présentée par M. Jamin.

- « Dans des Notes antérieures, j'ai établi : 1° que les dépôts galvaniques éprouvent une variation de volume, d'où résulte une pression exercée sur le moule qui les reçoit (¹); 2° que le phénomène de Peltier se produit à la surface de contact d'une électrode et d'un électrolyte (²). De nouvelles observations m'ont amené à reconnaître que les deux phénomènes sont connexes et que le premier est une conséquence du second.
- » On constate nettement le phénomène de Peltier quand l'électrolyse n'est pas troublée par des actions secondaires énergiques, et particulièrement avec le sulfate et l'azotate de cuivre, le sulfate et le chlorure de zinc, le sulfate et le chlorure de cadmium. Pour l'un quelconque de ces sels, on peut déterminer une valeur I de l'intensité du courant qui produit le dépôt métallique telle, que pour toutes les intensités supérieures l'électrode s'échauffe, et qu'elle se refroidisse pour les intensités moindres. Je désignerai cette intensité I sous le nom de point neutre des températures.
- » Le fait nouveau que j'ai observé, c'est que, dans l'électrolyse des mêmes sels, il est toujours possible d'abaisser l'intensité du courant au-dessous d'une limite I' telle, que la compression produite par le dépôt se change en une traction, c'est-à-dire que, au lieu de se contracter, le métal se dilate en se solidifiant. Cette inversion, quoique non douteuse, est assez difficile à constater avec le sulfate de cuivre : il faut employer comme électrode négative un thermomètre sensible au  $\frac{1}{200}$  de degré et prendre des précautions assez minutieuses pour éviter les déformations accidentelles du dépôt; mais on l'observe très aisément avec l'azotate de cuivre, le sulfate de zinc et le chlorure de cadmium. Il y a donc un point neutre de la compression dans les mêmes cas où il y a un point neutre des températures. Avec les sels de fer, de nickel, etc., pour lesquels on ne peut constater de point neutre des températures, il n'y a pas non plus de point neutre de la compression;

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. LXXXVIII, p. 714.

<sup>(2)</sup> Ibid., t. LXXXIX, p. 146, et XC, p. 987.

alors l'électrode négative s'échauffe toujours et le dépôt obtenu est toujours un dépôt comprimant.

» J'ai déterminé, à l'aide d'observations faites de dix en dix minutes pour chacune des intensités de courant employées, les constantes de la formule que j'ai démontrée ailleurs ( $^{4}$ ), et qui donne l'excès apparent  $\gamma$  du thermomètre électrode comprimé par le dépôt métallique en fonction du temps t depuis lequel le métal se dépose :

(1) 
$$\mathcal{J} = \frac{At}{B+t}$$

» La constante A est proportionnelle à la variation de volume de l'unité de volume du métal. Les valeurs de A, sans offrir une régularité absolue, sont assez bien représentées, dans des limites pratiques, par la formule

$$(2) \quad A = -a'i + b'i^2,$$

de même forme que l'expression E,

$$(3) E = -ai + bi^2,$$

de l'échaussement du thermomètre électrode. De plus, toute cause qui fait varier les coefficients a ou b affecte dans le même sens a' et b': ainsi le plus ou moins de dilution de la liqueur, la nature de l'acide du sel, etc. Il est donc impossible de n'être point frappé de la relation étroite des phénomènes thermiques et mécaniques dont l'électrode négative est le siège. Voici l'explication que je propose:

» Le thermomètre indique la température moyenne du liquide dans une petite étendue autour de son réservoir; cette température n'est pas nécessairement celle du métal qui se dépose. Le courant, propagé à peu près exclusivement par les molécules du sel décomposé, n'agit pas directement pour faire varier la température des molécules du dissolvant; celles-ci font échange dechaleur avec les molécules de l'électrolyte, qui doitêtre en général plus chaud qu'elles quand on constate un échauffement, plus froid quand on observe un refroidissement. Supposons qu'on se trouve dans le premier cas: le métal, à l'instant où il se dépose, est plus chaud que le liquide et par conséquent que le thermomètre; il se refroidit aussitôt après son dépôt et par suite se contracte; le dépôt est comprimant. C'est l'inverse qui se produit quand le métal est plus froid que le liquide, le dépôt est alors di-latant.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. LXXXVIII, p. 714, et Journal de Physique, t. VIII, p. 289.

» Si cette manière de voir est exacte, l'excès T de la température du métal sur le liquide qui baigne le thermomètre doit être proportionnel à la contraction A, représentée par la formule (2), et le point neutre I' de la contraction correspond au cas où la température du métal est précisément égale à celle du liquide.

» On s'attendrait peut-ètre, d'après ce qui précède, à ce que l'on eût l'=I: c'est ce qui aurait lieu si l'excès de température du métal, mesuré par la contraction, était rigoureusement proportionnel à l'échauffement du liquide, car alors les deux quantités seraient nulles en même temps. L'expérience établit de la manière la plus nette qu'il n'en est pas ainsi. Le sulfate de cuivre donne des dépôts comprimants sur un thermomètre qui se refroidit d'une manière non douteuse; le chlorure de zinc de densité 2,00 peut donner des dépôts dilatants sur un thermomètre qui s'échauffe beaucoup. Il n'y a donc pas proportionnalité; mais on remarquera que la température du métal qui se dépose ne dépend que des quantités de chaleur dégagées dans un intervalle d'épaisseur moléculaire qui est infiniment petite par rapport à l'épaisseur de la couche dont les variations de température sont accusées par le thermomètre. Il n'y a donc rien de surprenant à ce que les deux variations de température, tout en présentant une marche analogue, ne suivent pas identiquement les mêmes lois (¹). »

PHYSIQUE. — Sur la conductibilité voltaïque des gaz échauffés. Note de M. R. BLONDLOT, présentée par M. Jamin.

« On considère généralement les gaz comme incapables de transmettre le courant fourni par une pile de quelques éléments. Un seul cas d'exception a été indiqué par M. E. Becquerel (²): c'est celui des gaz portés à la chaleur rouge. M. Becquerel a reconnu qu'à cette température élevée, différents gaz, l'air entre autres, laissent passer le courant d'une pile, même celui d'un seul élément Bunsen. Toutefois, la résistance des gaz suivrait des lois très différentes de celles qui ont été établies pour les solides et les liquides : elle dépendrait de l'intensité du courant, du nombre des éléments de pile et, entre deux électrodes à surfaces inégales, du sens du courant. La singularité de ces lois a été cause que, non seulement elles ont été

(1) Annales de Chimie et de Physique, 3e série, t. XXXIX, p. 355; 1853.

<sup>(1)</sup> Ce travail a été exécuté au laboratoire des recherches physiques de la Sorbonne.

mises en doute, mais que l'existence même du pouvoir conducteur des gaz a été contestée. M. G. Wiedemann (4) suppose que, dans les expériences de M. Becquerel, le courant a pu être transmis, non à travers le gaz, mais par les mastics servant à sceller les électrodes et devenus conducteurs par suite de l'élévation de température; à l'appui de son opinion, il cite une expérience négative de M. Grove (2).

» En présence de ces divergences, j'ai pensé qu'il serait utile de mettre hois de contestation l'existence de la conductibilité des gaz au moyen d'une expérience dans laquelle toutes les parties de l'appareil seraient constamment accessibles aux regards.

» A cet effet, j'ai eu recours à la disposition suivante : sur un circuit sont installés un élément à sulfate de cuivre et un électromètre capillaire; le circuit est interrompu en un point, et chacune des extrémités du fil est reliée à une plaque de platine d'environ o<sup>m</sup>, o3 de diamètre ; les deux plaques sont maintenues verticales, en regard et parallèles au moyen de longs tuyaux de pipes isolés à la partie inférieure. La distance des plaques étant réglée à o<sup>m</sup>, 002 ou o<sup>m</sup>, 003, il est clair que le circuit est interrompu par la couche d'air interposée et que l'électromètre reste immobile.

» Voici maintenant l'expérience. On commence par fermer l'électromètre sur lui-même, au moyen du pont qui lui est annexé; puis, à l'aide d'un chalumeau de lampe d'émailleur, on porte au rouge les deux plaques de platine (pendant cette opération l'électromètre reste toujours au zéro, puisqu'il est fermé par le pont). On enlève alors la flamme, puis, un instant après, le pont : aussitôt le mercure de l'électromètre sort du champ du microscope. Par conséquent, la continuité du circuit, qui était interrompue par l'air froid, est rétablie par l'air chaud : il ne peut rester aucun doute sur l'existence de la conductibilité voltaïque des gaz chauds.

» M. Becquerel avait constaté l'apparition du pouvoir conducteur des gaz à la chaleur rouge seulement; j'ai pu observer ce pouvoir à des températures beaucoup moins élevées. L'appareil qui m'a servi est le même que le précédent, sauf que la pile est composée de 5 bunsens; il suffit de placer au-dessous des plaques de platine, à une distance de o<sup>m</sup>, 40, un bec de gaz d'éclairage, pour constater le passage de l'électricité. La température moyenne du gaz est dans ce cas assez peu élevée pour qu'on puisse y maintenir la main: un thermomètre y accuse une température moyenne finale

<sup>(1)</sup> WIEDEMANN, Galv. u. Elektr., t. I, p. 339.

<sup>(2)</sup> Athenœum, 1853, p. 1134.; Inst., 1854, p. 35\*.

de 60° à 70°. L'interposition d'un écran, ou l'agitation de l'air empêche le phénomène. La lampe peut être remplacée par un corps incandescent, tel qu'une grosse baguette de verre portée au rouge; par conséquent, l'air atmosphérique lui-même est susceptible de devenir conducteur.

» J'ai observé que, si les deux plaques de platine sont inégalement échauffées, il se produit des forces électromotrices considérables: la plaque la plus chaude constitue un pôle négatif par rapport à l'autre. Le sens de ce phénomène est le même que celui qui a été observé par M. A. Becquerel dans la flamme elle-même. »

PHYSIQUE. — Sur les décharges internes des condensateurs électriques. Note de M. E. Villari (1), présentée par M. Jamin. (Extrait par l'auteur.)

- « Lorsqu'on décharge une batterie fortement chargée, il se produit dans son intérieur un bruit sourd caractéristique. Le verre des bouteilles aux bords des armatures s'éclaire vivement, et il s'y développe de la chaleur, comme je l'ai constaté en introduisant une des bouteilles dans un thermomètre à air convenablement disposé.
- » Donc, en dehors de la décharge ordinaire externe de la bouteille, il y en a une autre dans son intérieur, que j'appellerai interne pour la distinguer de la première. Elle a lieu le long des parois du condensateur dépourvues des armatures, et elle est appréciable par la lumière et la chaleur qui l'accompagnent. En mesurant la décharge interne par les dilatations thermométriques qu'elle engendre, on arrive aux conclusions suivantes :
- » 1° La chaleur développée par la décharge interne peut se négliger avec de faibles décharges; cependant, au delà de certaines limites, elle se manifeste et augmente très rapidement avec les décharges mêmes; ainsi un premier moyen pour augmenter cette chaleur interne, c'est de se servir de bouteilles chargées à un potentiel très élevé.
- » 2º La décharge interne augmente sensiblement si l'on produit l'étincelle extérieure entre deux petites boules de 20<sup>mm</sup> à 30<sup>mm</sup> de diamètre; elle diminue au contraire presque de la moitié, si l'on provoque l'étincelle entre une pointe et une des boules. C'est l'inverse pour la chaleur produite par l'étincelle excitatrice externe.
  - » 3º La décharge interne augmente pour une charge donnéesi l'on diminue

<sup>(1)</sup> Atti dell' Acc. della Soc. di Bologna (11 nov. 1880), série IV, t. II, 1881.

l'armature interne de la bouteille, elle diminue si l'on augmente l'armature jusqu'à ce qu'elle rejoigne l'armure externe; à partir de là elle reste à peu près indépendante de l'étendue de l'armature dans les limites où j'ai opéré. La raison de ces phénomènes est complexe: ils dépendent en partie de la variation que subit le potentiel de la décharge avec l'extension de l'armature, en partie de l'influence qu'exercent les différentes étendues des deux armatures sur le nombre et la grandeur des étincelles.

- » 4° La décharge interne est la même avec une bouteille ordinaire ou avec une bouteille étincelante.
- » 5º La décharge interne diminue jusqu'à zéro, lorsqu'on augmente beaucoup la résistance du circuit extérieur.
- » 6° La décharge interne, toutes choses égales d'ailleurs, paraît un peu plus forte avec une armature interne de mercure. A part cela, la bouteille se comporte comme une bouteille ordinaire avec armature d'étain.
- » Les conclusions précédentes, déduites des dilatations thermométriques, sont complètement confirmées par les phénomènes lumineux qui se manifestent dans les bouteilles, puisque l'éclat et la grandeur des étincelles internes correspondent presque exactement et toujours à l'étendue des dilatations thermométriques.
- » 7° Les décharges internes dépendent, selon moi, de ce que chaque armature induit ou excite dans la lame isolante une zone chargée d'électricité opposée à la sienne, les zones induites par les deux armatures étant séparées par une autre zone de verre à l'état naturel. Au moment de la décharge, une partie de l'électricité de l'armature et de la zone électrisée se neutralisent avec production d'étincelles et de chaleur : de là la décharge interne.
- » 8° On peut démontrer l'existence de ces zones électrisées par les figures électriques que l'on obtient en projetant sur un carreau de Franklin en verre verni, ou mieux en ébonite, ou sur une bouteille de Leyde chargée, le mélange bien connu de soufre et de minium. Après la décharge des condensateurs on ne distingue plus ces figures, car les zones électrisées se détruisent plus ou moins complètement, à l'instant même.
- » 9° Lorsque le carreau de Franklin a des armatures inégales, la zone neutre du côté de la petite armature, ainsi que la zone électrisée, augmente d'étendue au moment de la décharge, du moins dans certains cas.
- » 10° En étudiant par cette méthode des carreaux de verre d'armatures inégales, ou mieux des carreaux d'ébonite d'armatures inégales ou égales, j'ai observé qu'après avoir déchargé ces tableaux, comme à l'ordinaire, les

armatures se présentaient chargées d'électricité opposée à celle qu'elles avaient originairement.

» Peut-être cette méthode de recherches modifiée et plus étendue pourra nous offrir à l'avenir d'utiles indications sur l'inversion des décharges, sur l'influence des isolants et des vernis dont on fait usage dans les condensateurs, ainsi que sur la différente manière des deux électricités de se répandre sur les isolants; toutes questions sur lesquelles j'espère pouvoir revenir un jour. »

## OPTIQUE. — Sur les miroirs magiques. Note de M. L. LAURENT, présentée par M. Cornu.

- « J'ai montré que le verre est assez flexible pour produire de bons miroirs magiques au moyen d'effets mécaniques (¹); il est aussi très sensible aux effets calorifiques; ces deux propriétés sont même assez gênantes pour les opticiens, lorsqu'ils cherchent à faire de bonnes surfaces optiques. Dans le cas actuel, le verre se prête à des expériences intéressantes et que l'on ne pourrait reproduire avec les miroirs métalliques. On peut en effet rendre très magique un miroir argenté du commerce, que ce soit une glace plane, ou un miroir concave ou convexe, sans creusures ni saillies, et d'une épaisseur quelconque.
- » Les expériences sont faciles à répéter. Pour les réduire à leur plus simple expression, je prends un bout de tube de laiton tout à fait quelconque, je le chauffe de façon à pouvoir encore le toucher et je l'appuie sur la face argentée du miroir. Si elle est opposée à l'écran, la section du tube est reproduite en blanc. Si elle est tournée du côté de l'écran (on ne verra l'image qu'après avoir retiré le tube), l'image est noire. En faisant les mêmes expériences sur la face non argentée, on a les mêmes résultats, mais beaucoup moins beaux.
- » Au bout de quelques instants, la glace s'est échauffée; on peut réchauffer le tube plus fortement et l'image reparaît plus intense. Si l'on déplace le tube, une nouvelle image apparaît et la première s'efface. Si alors on remplace le tube chaud par un tube froid, l'image est noire; si l'on remet le tube chaud, on revoit une image blanche; si l'on met les deux tubes à

<sup>(1)</sup> Voir les Notes du 21 février et du 21 mars 1881.

côté l'un de l'autre, on a les deux images, blanche et noire. L'expérience réussit sur n'importe quel miroir en verre argenté; on lui donne plus d'attrait en employant un cliché en cuivre rouge fait exprès dans ce but.

- » Quand on applique la partie métallique, si elle est chaude il y a dilatation du verre à l'endroit touché, si elle est froide il y a contraction, et dans les deux cas formation de surfaces courbes; suivant que la courbure sera tournée vers l'écran ou lui sera opposée, on aura une image blanche ou noire. C'est la même théorie que pour les miroirs à creusures et comprimés.
- » On peut faire des expériences très variées et obtenir à volonté les images blanches ou noires et de bien des façons différentes. Dans la plupart des cas, l'explication du renversement de l'éclairement paraît toute naturelle; mais si l'on chauffe un miroir concave, le faisceau réfléchi renferme en lui-même les deux espèces d'images : blanche avant le croisement des rayons et noire après, ou l'inverse.
- » Pour se rendre compte de cette anomalie apparente, il suffit de remarquer que la portion déformée n'est pas un miroir sphérique, mais bien une surface à courbure progressivement croissante jusqu'au milieu de la déformation. Les rayons qui sont les plus près de l'axe du faisceau réfléchi avant leurs croisements et qui donnent du blanc sont les plus dispersés après par l'effet de la caustique: ils doivent donc donner du noir.
- » J'avais déjà remarqué cette particularité (sans en connaître alors l'explication) avec les miroirs à creusures et comprimés, lorsque j'interposais une lentille convergente entre le miroir et l'écran. Quand la lentille est près du miroir, le faisceau réfracté donne les deux images sur son trajet; mais si elle est assez loin, il n'en donne plus qu'une. La lentille a pour effet d'augmenter ou de diminuer la dispersion totale du faisceau réfléchi ou réfracté suivant sa position par rapport à la caustique, réelle ou virtuelle. Si le faisceau est moins dispersé, on peut avoir du blanc sur l'écran; s'il l'est davantage, on peut avoir du noir: cela se réduit à une question de foyers conjugués, et l'on peut varier beaucoup les cas. »

CHIMIE. — Sur l'hydrosulfite de soude. Note de M. P. Schutzenberger.

« M. A. Bernthsen a publié récemment, dans les Bulletins de la Société chimique de Berlin, deux Notes sur la composition de l'hydrosulfite de soude. Elles tendent à établir que la formule assignée par moi à ce sel,

formule que je pensais avoir appuyée sur des preuves suffisantes, n'est pas exacte, et à égarer l'opinion sur la véritable composition de ce corps. J'ai l'honneur de prier l'Académie de vouloir bien me permettre de lui présenter une courte réponse à mon contradicteur, en m'appuyant sur de nouvelles déterminations qui confirment celles que j'ai publiées il y a douze ans. Pas plus que moi, M. Bernthsen n'a pu résondre la question par une analyse directe; le sel est trop altérable, soit au contact de l'air, soit spontanément, pour se prêter à une purification complète.

- » En opérant sur un produit séché dans le vide et isolé des sulfites de soude et de zinc par précipitation fractionnée au moyen de l'alcool, produit composé d'un feutrage homogène de fines aiguilles, j'ai constaté avec certitude que le sel renferme de l'hydrogène et des proportions de soufre et de métal (sodium) très voisines de celles du bisulfite SO<sup>2</sup> Na HO. Les arguments indirects sur lesquels j'appuie ma formule, et qui ne laissent guère de place à une autre interprétation, sont les suivants:
- » 1° L'hydrosulfite se forme par la réduction du bisulfite sous l'influence de l'hydrogène naissant.
- » 2° L'hydrosulfite absorbe, à froid, directement l'oxygène libre et redevient bisulfite.
- » 3° En prenant comme mesure du pouvoir réducteur le nombre des atomes d'oxygène que les acides inférieurs du soufre absorbent sous l'influence d'un oxydant puissant, tel que le permanganate de potasse, pour se convertir en acide sulfurique, on trouve:
- » a. Qu'une solution d'acide sulfureux dont le pouvoir réducteur est 2 acquiert au bout de quinze minutes de contact avec des copeaux de zinc, à l'abri de l'air, un pouvoir réducteur égal à 3;
- » b. Qu'une solution de bisulfite dont le pouvoir réducteur initial est 3 prend dans les mêmes conditions un pouvoir réducteur égal à 4.
- » Une solution d'acide sulfureux fraîchement préparée est divisée en deux parties égales; l'une d'elles est exactement saturée par du carbonate de soude, puis on ajoute l'autre portion.

10° de cette solution réduisent	68cc,8
d'une solution de permanganate additionnée d'acide sulfurique.	
Après quinze à vingt minutes de contact avec le zinc, le pouvoir réducteur a	
acquis un maximum; il équivaut à : permanganate	86cc,5
	2100,7
Différence égale à $\frac{64.8}{2}$ .	

» Ce résultat capital et contrôlé à nouveau avec soin ne peut laisser aucun doute sur l'équation de réaction. Avec l'acide supérieur on a

$$2SO^2 + Zn + H^2O = SO^2ZnO + SOH^2O;$$

avec le bisulfite on a

$$3(SO^2NaHO) + Zn$$
  
=  $SO^2Na^2O + SO^2ZnO + SONaHO, H^2O$  ou  $SO^2NaHO, H^2$ .

» Si, comme le veut M. Bernthsen dans sa seconde Note, l'hydrosulfite était S<sup>2</sup>O<sup>3</sup>Na<sup>2</sup>O('), on aurait

$$4(SO^{2}NaHO) + Zn = SO^{2}Na^{2}O + SO^{2}ZnO + S^{2}O^{3}Na^{2}O$$

pour le bisulfite, et pour l'acide sulfureux on aurait

$$3(SO^2) + Zn + H^2O = SO^2ZnO + S^2O^3H^2O;$$

le pouvoir réducteur augmenterait du quart dans le cas du bisulfite et du tiers dans le cas de l'acide sulfureux, et non du tiers et de la moitié comme je l'ai trouvé nettement et toujours.

- » Mes résultats ne peuvent être attribués à l'influence de l'hyposulfite qui se formerait en même temps d'après le savant allemand. Que M. Bernthsen ait trouvé de l'hyposulfite dans ses préparations, c'est possible; j'ai indiqué il y a longtemps ce sel comme étant l'un des produits de l'altération spontanée de l'hydrosulfite. Le pouvoir réducteur de l'hyposulfite vis-à-vis du permanganate est égal à celui de mon hydrosulfite, et la présence du premier sel en proportions nécessairement restreintes ne pourrait porter l'augmentation du pouvoir réducteur du quart au tiers. Les résultats, dans ce cas, seraient intermédiaires et plus près du quart que du tiers. La sensibilité de la méthode de titrage par le permanganate ne permet pas d'erreurs de ce genre, qui, dans mes expériences, équivaudraient à plusieurs centimètres cubes.
- » D'après tout cela, je maintiens formellement les bases expérimentales sur lesquelles j'ai appuyé mes raisonnements et je rejette toutes les conclusions qui ne sont pas d'accord avec elles. Il est possible qu'à la suite de ses manipulations l'auteur ait eu entre les mains un sel réducteur composé comme il l'indique:  $S^2O^3Na^2OAq$ . Ce sel serait intermédiaire entre l'hydrosulfite  $S^2O^3Na^2OAq$ . et le bisulfite  $S^2O^4Na^2OAq$ .

<sup>(1)</sup> Dans sa première Note, l'auteur donne la formule S2O Na2O.

» Cette manière de voir trouve un appui dans l'observation faite par M. Berthelot, que le dégagement de chaleur pendant l'oxydation de l'hydrosulfite se fait en deux phases très distinctes, qui correspondraient ainsi à la transformation de  $S^2\,O^2\,Na^2\,O\,Aq$  en  $S^2\,O^3\,Na^2\,O\,Aq$  et de ce dernier en  $S^2\,O^4\,Na^2\,O\,Aq$ . »

CHIMIE. — Sur quelques procédés nouveaux de désulfuration des dissolutions alcalines. Note de M. Scheurer-Kestner, présentée par M. Wurtz.

- « Les dissolutions qui proviennent de la lixiviation de la soude brute préparée par le procédé Le Blanc renferment du sulfure de sodium, source de grandes difficultés pour le fabricant, car cette substance colore les produits fournis par la lessive et les rend impropres à certains usages. Aussi s'est-on toujours préoccupé des moyens de se débarrasser de cette substance ou d'en diminuer la quantité existante dans les liquides destinés à la fabrication du sel de soude. On s'est servi à cet effet de sels ou d'oxydes métaliques qui précipitaient le soufre du sulfure de sodium, à l'état de sulfure métallique, de sels alcalins neutres dont la propriété est de débarrasser le liquide d'une certaine quantité de sulfure de fer et, enfin, de méthodes d'oxydation.
- » L'industrie de la soude, fabriquée par le procédé Le Blanc, a, du reste, subi des perfectionnements importants depuis quelques années. On est parvenu à diminuer la quantité de sulfure de sodium qui se forme pendant la lixiviation et à éviter presque complètement la présence des ferro et sulfocyanures dans la soude brute. Les liquides provenant de ce produit ont été ou désulfurés complètement lorsqu'ils sont destinés à remplacer le sel de soude purifié par calcination, ou désulfurés partiellement, lorsqu'ils doivent être évaporés pour la fabrication du sel de soude calciné. La désulfuration partielle, suffisante pour donner un produit calciné de bonne qualité, et que les fabricants obtenaient autrefois en préparant une soude brute très chargée de chlorure de sodium et de sulfate non décomposé, a été pratiquée pour la première fois en 1869, dans l'usine de Thann, où la fabrication de la soude brute salée a été remplacée par celle de la soude brute riche, par l'addition ultérieure de sels neutres dans la lessive qu'elle avait fournie.
- » Le sulfate de sodium, dont l'emploi est préférable à celui du chlorure, parce qu'il est moins fusible que celui-ci, précipite la majeure partie du

sulfure de fer qui est en dissolution, et sa présence empêche ou amoindrit l'attaque ultérieure des vaisseaux et ustensiles en fer qui servent à l'évaporation des liquides.

» Quant à la désulfuration totale, nécessaire chaque fois qu'il s'agit d'avoir des dissolutions capables de remplacer, pour certains emplois, le sel de soude calciné, elle est obtenue généralement, aujourd'hui, par l'oxydation, provoquée au sein du liquide par l'insufflation de l'air sous une pression de 1<sup>m</sup>,50 à 2<sup>m</sup> d'eau. Les appareils d'insufflation sont des pompes à air ou des trompes à vapeur. L'emploi de ces dernières n'est avantageux que lorsqu'on dispose de vapeur à haute pression; aussi les pompes foulantes sont-elles d'un usage plus fréquent.

» C'est M. Hargreaves qui a, dès 1866, appelé l'attention sur l'oxydation des lessives au moyen d'une trompe à vapeur. Ce procédé a été récemment perfectionné par M. Pauli, qui a proposé d'additionner les liquides à oxyder d'une petite quantité de peroxyde de manganèse, la présence de cette substance, qui se renouvelle constamment, favorisant l'oxydation. Les expériences suivantes démontrent l'influence considérable du composé manganique dans l'opération de l'oxydation et en déterminent la cause.

- » Dans un réservoir cylindrique en tôle renfermant une quantité de lessive de soude correspondant à 1200kg de sel de soude, on a fait arriver les gaz insufflés par un appareil de MM. Koerting frères. L'opération était continuée jusqu'à ce que le liquide ne noircît plus les sels de plomb. On notait le temps nécessaire à l'oxydation. La même opération a été faite dans les mêmes conditions, mais avec addition de 20kg de bioxyde de manganèse à l'état de pâte.
- » Neuf opérations, achevées sans addition de manganèse, ont eu une durée moyenne de sept heures six minutes par opération.
- » Neuf opérations, avec addition de bioxyde de manganèse, ont eu une durée moyenne de quatre heures six minutes. Ainsi la présence du manganèse a accéléré l'oxydation des liquides dans la proportion de 1:1,7.
- » La consommation de houille provoquée par l'emploi de la trompe a été dans le premier cas de 30kg pour 100kg de sel de soude et, dans le second cas, seulement de 17kg.
- » Cette accélération s'explique facilement. On sait que l'hydrate de manganèse s'oxyde dans les mêmes conditions que le sulfure de sodium. C'est la base du procédé de régénération de M. Weldon. D'un autre côté, des expériences faites par M. Fremy à l'usine de Chauny ont démontré que le bioxyde de manganèse oxyde le sulfure de sodium qui se trouve dans les

lessives. Ces deux faits ne pouvaient laisser aucun doute sur la possibilité d'obtenir en même temps l'oxydation des deux substances. Mais, comme le composé manganique s'oxyde beaucoup plus promptement que le sulfure de sodium, il en résulte que l'oxygène de l'air insufflé doit se porter de préférence sur le manganèse; comme l'action du bioxyde de manganèse sur le sulfure de sodium est immédiate, l'oxydation doit être beaucoup plus prompte lorsqu'il y a du manganèse dans la liqueur.

- » Les expériences que j'ai faites sur la différence qui existe entre la rapidité d'oxydation de l'hydrate de manganèse et celle du sulfure de sodium prouvent que cette supposition répond à la réalité des faits. D'après un certain nombre d'observations, faites dans des conditions identiques, c'està-dire avec de la vapeur alimentant la trompe à la même pression, 100kg d'oxygène transportés de l'air atmosphérique sur le manganèse ont exigé une quantité de vapeur représentant 5251lit d'eau, tandis que 100kg d'oxygène transportés sur le sulfure de sodium ont exigé une quantité de vapeur représentant 32512lit d'eau; c'est-à-dire que l'oxydation du manganèse, pour la même quantité d'oxygène, a été six fois aussi prompte que celle du sulfure de sodium. On n'est pas arrivé à une accélération pareille en ajoutant du manganèse aux lessives, mais il n'en est pas moins vrai que celle qui a été observée est due à la plus grande facilité d'oxydation du manganèse.
- » Dans les oxydations provoquées par l'insufflation de l'air, l'élévation de la température du liquide jusque vers 75° est très favorable.
- » Il est à remarquer que l'oxydation s'arrête à la formation de l'hyposulfite. Lorsqu'on opère avec addition de manganèse, une partie de l'hyposulfite est transformée en sulfate, mais jamais la totalité.
- » Lorsqu'on veut obtenir des liquides exempts de composés oxygénés inférieurs du soufre, il faut recourir à l'oxydation par l'électrolyse, qui a été brevetée par MM. Merle et Cie en 1875. Des expériences auxquelles je me suis livré sur l'emploi de ce procédé, il résulte que l'électrolyse provoque une oxydation complète, que le sulfure de sodium est transformé immédiatement en sulfate, sans passer par des produits d'oxydation intermédiaires, que l'application de la chaleur au liquide favorise l'oxydation et qu'elle peut être achevée en très peu d'heures.
- » J'ai trouvé que l'oxydation de ogr, 0140 de soufre à l'état de sulfure de sodium, provoquée par l'application de 2 éléments de Bunsen, correspond à un dépôt d'argent de ogr, 8865 sur une électrode en platine qui plongeait dans une solution de cyanure double.

» Avec une machine Gramme le résultat a été moins avantageux, parce qu'il ne m'a pas été possible d'éviter une perte d'oxygène. La machine dont j'ai fait usage accomplissait neuf cents tours par minute et avait des électrodes de 4<sup>mq</sup>; mais la dépense de combustible était plus considérable que celle provoquée par l'emploi de la trompe. Je n'ai pas pu continuer ces expériences. Il ne m'est pas possible de dire si les pertes d'oxygène peuvent être complètement évitées; mais il est probable que, lorsqu'il est inutile de pousser l'oxydation plus loin que l'hyposulfite, l'emploi de la trompe à vapeur, alimentée avec de la vapeur à haute pression, est plus avantageux que celui de l'électrolyse. »

## CHIMIE. — Sur l'application des cristaux de chambres de plomb. Note de M. Sulliot, présentée par M. Wurtz.

- « Appliquant les procédés de MM. Ch. Girard et Pabst pour la désinfection des gaz odorants s'échappant des fosses d'aisances, par l'emploi des cristaux de chambres de plomb en dissolution dans l'acide sulfurique, j'ai dû chercher en même temps le meilleur moyen d'atteindre ces odeurs aussi bien que les germes et ferments dans de grands espaces.
- » On sait que l'acide azoteux, ainsi que l'ozone, a la propriété d'oxyder et de détruire les matières organiques et les germes, et que c'est à sa présence et à celle de l'ozone que l'air doit de se purifier sans cesse.
- » MM. Ch. Girard et Pabst ont indiqué dans ce but l'acide sulfurique nitreux, qui purifie, en brûlant les matières délétères, les gaz que l'on met en contact avec lui.
- » J'ai essayé d'appliquer ce système à la ventilation d'espaces clos, chambres, etc. Le moyen le plus simple est l'addition d'eau à l'acide sulfurique nitreux, produisant ainsi un développement immédiat considérable d'oxyde nitreux, mais dont l'action instantanée a besoin d'être modérée en bien des cas.
- » Pour arriver à ce résultat, j'ai placé dans les chambres à désinfecter des vases poreux remplis d'acide sulfurique nitreux. L'acide suinte le long des parois, et l'air, toujours humide, forme assez de vapeurs nitreuses pour détruire toute infection de l'air et atteindre les germes de toutes sortes.
- » Cependant ce procédé donne encore quelquesois trop de vapeurs nitreuses irritantes pour être supportées dans les chambres de malades, et j'ai dû rechercher le moyen de les atténuer. J'y suis arrivé en entourant le

vase poreux cylindrique d'un second vase contenant de l'alcool éthylique. J'ai constaté la formation d'éther azoteux masquant une certaine quantité de gaz nitreux, mais pouvant être facilement supportés par les personnes les plus délicates. Ce moyen, d'une rare facilité d'application, est fort peu coûteux. Il me semble devoir appeler l'attention des hygiénistes et a été confirmé par les recherches de M. Peyrusson, publiées dans les Comptes rendus le 28 février dernier.

- » Les gaz nitreux, comme leur éther, sont donc, comme MM. Girard et Pabst l'ont déclaré l'année dernière à l'Académie, non seulement destructeurs des germes, mais destructeurs des gaz odorants produits par les fermentations diverses, comme je l'ai prouvé pratiquement en installant à l'hôpital de la Pitié, par exemple, deux appareils sur d'énormes fosses notoirement infectes auparavant. Les gaz produits, ainsi que l'air saturé d'odeurs, sont appelés dans une colonne haute de 1<sup>m</sup> environ, remplie de coke mouillé d'acide sulfurique nitreux.
- » Lorsque l'air humide et les gaz s'échappant de la fosse viennent rencontrer le coke, il se forme des vapeurs nitreuses qui décomposent les produits odorants avec une dépense très minime de ce réactif, ce qu'on ne pourrait faire avec l'éther nitreux, en raison du prix de l'alcool.
- » J'ai pensé que ces divers procédés d'application des cristaux de chambres de plomb à la désinfection pourraient intéresser l'Académie. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les amylamines secondaires et tertiaires dérivant de l'alcool amylique actif de fermentation. Note de M. R.-T. PLIMPTON, présentée par M. Wurtz.

- « J'ai décrit récemment une amylamine qui possède le pouvoir rotatoire et dont les propriétés diffèrent de celles de l'amylamine obtenue avec le chlorure d'amyle inactif. On a préparé les bases secondaires et tertiaires correspondantes, et l'on a pu constater qu'il existe entre elles et les bases inactives des différences encore plus marquées.
- » Les points d'ébullition des corps actifs semblent être un peu plus bas que ceux des corps inactifs correspondants, et leurs chlorhydrates sont sirupeux et très déliquescents, tandis que ceux des corps inactifs cristallisent avec une facilité remarquable et ne sont pas altérables à l'air. Les solubilités sont différentes d'ailleurs.
  - » Il est remarquable que la diamylamine et la triamylamine et leurs

chlorhydrates sont dextrogyres (la triamylamine, notamment, l'est à un très fort degré), tandis que l'amylamine primaire tourne à gauche.

- » On a obtenu ces amines en chauffant le bromure d'amyle actif (3°5′ pour o<sup>m</sup>, 10) avec l'ammoniaque alcoolique. A 100°, il se forme principalement de l'amylamine; à 130°, on a obtenu surtout de la diamylamine.
- » Après plusieurs rectifications, la diamylamine passant à 180°-184° a été transformée en chlorhydrate. L'analyse a donné pour 100:

- » La diamylamine obtenue de ce chlorhydrate bouillait à 182°-184°, tandis que l'amine inactive, distillée dans le même vase, avec le même thermomètre, bouillait à 186°-187°. A o°, la densité des deux diamylamines a été trouvée de 0,7878 (M. Silva, 0,7825). La diamylamine active a donné une déviation à droite de 5°15′ pour une longueur de 0<sup>m</sup>,10.
- » Le chlorhydrate actif est une masse vitrée très soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, tandis que le chlorhydrate inactif déjà décrit cristallise très bien, est moins soluble dans l'eau froide et absolument insoluble dans l'éther. Une solution aqueuse contenant ogr,07836 par gramme de solution a tourné de 1° pour une longueur de om, 10:  $[\alpha] = 12,7$ .
- » Le chloroplatinate est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau. Une solution alcoolique diluée donne, par l'évaporation, de grands cristaux mal définis sur la surface du liquide; au-dessous il se forme des octaèdres.
  - » Le chloraurate est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau.
- » La triamylamine a été séparée de la diamylamine par la distillation fractionnée. Elle a distillé de 230° à 237°. Sa densité à 13° a été trouvée de 0,7964. Cette triamylamine possédait un pouvoir rotatoire très grand. Elle a tourné de 44°15′ à droite pour une longueur de 0<sup>m</sup>, 10.
- » Le chlorhydrate, évaporé sur le bain-marie, forme un sirop, mais il cristallise sur l'acide sulfurique; sa solution aqueuse tourne à droite. Le chloroplatinate est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau; l'analyse a donné pour 100:

» Le chloraurate cristallise en aiguilles très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'eau. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde isobutylique. Note de M. S. OEconomides, présentée par M. A. Wurtz.

- « L'aldéhyde isobutylique que j'ai employée pour mes expériences a été préparée en partant de l'alcool isobutylique, suivant le procédé ordinaire.
- » J'ai laissé tomber goutte à goutte l'aldéhyde isobutylique sur un excès de perchlorure de phosphore contenu dans un flacon bien refroidi. Les premières gouttes produisent une très vive réaction. Quand le mélange des deux corps est effectué, on l'abandonne à lui-même, à la température ordinaire, pendant quelques heures. On laisse tomber le mélange devenu liquide dans de l'eau glacée. Il se forme deux couches, dont l'une est huileuse, et que l'on sépare au moyen d'un entonnoir à robinet. On lave à l'eau et on traite par le bisulfite de sodium très concentré, pour enlever la plus grande partie de l'aldéhyde isobutylique non attaquée. En effet, soit qu'on ait recours à ce procédé, soit qu'on emploie la distillation fractionnée, il reste toujours une faible proportion (1 à 1,5 pour 100) d'aldéhyde mélangée avec l'isobutylène chloré (CH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>=C=CHCl qui prend naissance dans la réaction. Le point d'ébullition de ce dernier composé n'est pas très éloigné de celui de l'aldéhyde isobutylique. L'huile séparée de la solution du bisulfite a été agitée avec du carbonate de potassium, desséchée sur le chlorure de calcium et fractionnée.
- » Les premières portions qui passent jusqu'à 65° contiennent beaucoup d'aldéhyde isobutylique. Cette aldéhyde, par l'action de l'acide chlorhydrique qui se dégage abondamment au commencement de la distillation, se transforme en paraldéhyde.
  - » La seconde partie, qui bout à 66°-70°, est l'isobutylène chloré

$$\frac{\text{CH}^3}{\text{CH}^3}$$
 C = CHCl,

mélangé avec une petite quantité d'aldéhyde isobutylique, ainsi que l'indiquent les dosages de Cl, C et H:

	Trouvé.	Théorie.
C,	53,174	53,038
H	8,079	7,738
Cl	38,500	30,226

» La densité de vapeur a été déterminée au moyen de l'appareil Meyer :

	Trouvé.	Calculé.
Densité de vapeur	89,7	90,50

- » Le poids spécifique égale 0,9785 à 12°.
- » C'est un liquide limpide, d'une odeur éthérée agréable.
- » Nous avons essayé d'obtenir le même corps en traitant l'isobutylène bichloré par une dissolution alcoolique de potasse : la réaction commence à la température ordinaire, mais elle n'est terminée que si l'on chauffe longtemps à 100°.
- » Le rendement est très faible. La portion qui bout entre 65°-70° contient un liquide possédant une odeur très agréable, analogue à celle de l'essence de fenouil, un peu différente de celle de l'isobutylène chloré. Deux dosages de chlore nous ont donné les résultats suivants:

- » Il est très probable que la substance était mélangée avec une petite quantité de chloréthyline isobutylique. Le faible rendement ne nous a pas permis de faire le dosage de C et H et de fixer les propriétés de ce corps, que nous nous proposons d'étudier plus tard.
- » Chlorure d'isobutylène. Le produit principal de la réaction du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde isobutylique est le chlorure d'isobutylène. C'est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable; il bout à 103°-105°. Sa densité est de 1,0111 à 12°.
- » Lorsqu'on le distille, même avec les plus grandes précautions, il subit toujours un commencement de décomposition. Aussi les analyses ont-elles donné des résultats trop faibles (de 1 à 1,5 pour 100 de chlore).
- » Voici les nombres obtenus dans plusieurs dosages de carbone, d'hydrogène et de chlore :

	Trouvé.	C4 H8 Cl2.
C	38,02	37,795
H	6,40	6,299
Cl,	54,60	55,906

- » La densité de vapeur, prise dans l'appareil d'Hofmann, a été trouvée égale à 125,4 (théorie, 127).
  - » Le chlorure d'isobutylène, chauffé avec de l'ammoniaque aqueuse ou

alcoolique, donne des bases dont nous poursuivons en ce moment l'étude. Nous ne pouvons, jusqu'à présent, citer qu'un résultat. Dans cette opération, en chauffant le chlorure d'isobutylène avec deux fois son poids d'ammoniaque en solution aqueuse à 180°, nous avons obtenu, entre autres corps, dans les fractions qui bouillent entre 50°-90°, l'isobutylène chloré tout à fait pur. Ce corps bout entre 65°-68°. Le dosage du chlore nous a fourni les résultats suivants:

Trouvé. H C' H' Cl. Cl. . . . 39,34 39,22

» La densité de vapeur, prise dans l'apparcil de Meyer, a été trouvée égale à 89, 95 (théorie, 90,5).

» Le corps possède l'odeur agréable de l'essence de fenouil. En présence de l'air humide, il donne un corps blanc cristallin dont nous avons obtenu de trop faibles quantités pour que nous ayons pu en déterminer la constitution. Nous espérons pouvoir le faire sous peu.

» Les portions qui bouillent au-dessus du chlorure d'isobutylène contiennent moins de chlore. Ainsi, par exemple, la portion qui bout entre 109°-114° contient 45,22 pour 100 de chlore. La portion qui bout entre 114°-120° contient seulement 32,39 pour 100 de chlore, quantité plus faible que celle exigée par la formule de l'isobutylène chloré. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Préparation de l'acétal isobutylique. Note de M. S. OEconomidès, présentée par M. A. Wurtz.

« Dans un mélange bien refroidi, contenant poids égaux d'aldéhyde isobutylique et d'alcool absolu, on a dirigé un courant d'acide chlorhydrique jusqu'à saturation. Il se sépare bientôt deux couches. La couche supérieure, bien lavée et séchée sur le carbonate de potassium, constitue un produit dans lequel la proportion de chlore varie de 7 à 10 pour 100.

La chloréthyline isobutylique (CH³)² = CH - CH Cl Q. C²H³, que nous espérions obtenir, contient 26 pour 100 de chlore. Il est donc évident que le corps ainsi obtenu était un mélange d'acétal isobutylique et de chloréthyline. Le produit, mélangé avec de l'éthylate de sodium, est chauffé pendant plusieurs heures à 100°, jusqu'à ce que la quantité de chlorure de sodium

n'angmente plus. Le produit séparé par l'eau est l'acétal isobutylique, qui bout à 134°-136°. Les analyses ont fourni les résultats suivants :

	Trouvé.	Théorie.
C	65,617	65,753
H	13,204	13,013

- » L'acétal isobutylique constitue un liquide incolore, possédant une odeur très agréable, qui rappelle l'odeur de l'essence de fenouil. Sa densité est de 0,9957 à 12°,4.
- » La densité de vapeur, prise avec l'appareil d'Hofmann, a été trouvée égale à 143, 5 (théorie, 146) (1). »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les produits de la distillation de la colophane.

Note de M. A. Renard, présentée par M. Wurtz.

- « Dans un précédent travail sur les produits de la distillation de la colophane, j'ai signalé la présence d'un carbure C<sup>T</sup>H<sup>12</sup>, l'heptène (²). En continuant cette étude, j'ai obtenu, après de nombreuses distillations fractionnées, deux nouveaux produits, l'un bouillant vers 154°, qui paraît être un mélange d'un térébenthène C<sup>10</sup>H<sup>16</sup> et d'un carbure C<sup>10</sup>H<sup>18</sup>, sur lesquels je me propose de revenir plus tard, et l'autre bouillant à 170°-173°, qui fait l'objet de la présente Note.
  - » Ce dernier produit, lavé à la soude, séché sur du chlorure de calcium et rectifié sur du sodium dans une atmosphère d'acide carbonique, a donné à l'analyse les résultats suivants:

	·		Théorie,	
C	87,80	87,98	88,23	
H	11,60	11,77	11,79	

qui conduisent à la formule C'0H16.

» Ce carbure dévie à gauche le plan de polarisation de la lumière. Exposé sur du mercure dans une éprouvette remplie d'oxygène, il absorbe ce gaz, plus rapidement que le térébenthène. Abandonné plusieurs mois en présence d'un peu d'eau ou avec un mélange d'acide nitrique et d'alcool, il ne donne pas d'hydrate cristallisé. L'acide nitrique fumant l'attaque avec violence, l'acide nitrique ordinaire ne commence à réagir sur lui que vers 80°,

<sup>(1)</sup> Ces recherches ont été faites au laboratoire de M. Wurtz.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, t. XCI, p. 419.

et il se forme un mélange d'acides nitrotoluique, oxalique et d'un acide sirapeux soluble qui n'a pas été étudié.

- » Traité en solution éthérée par le gaz acide chlorhydrique, il se transforme partiellement en chlorhydrate; après l'évaporation de l'éther, on obtient un liquide qui, distillé dans le vide, laisse comme résidu une masse cristalline d'un dichlorhydrate C¹⁰ H¹⁰ 2H Cl, qui, cristallisé dans l'alcool, se présente en grandes lames nacrées, fusibles à 49°. Quant au produit liquide ayant passé à la distillation, il nerenferme qu'une quantité de chlore de beaucoup inférieure à celle nécessaire pour la formation d'un monochlorhydrate, et comme en outre ce produit contient encore une notable proportion de dichlorhydrate solide, on peut en conclure qu'une partie seulement du carbure est susceptible de se combiner à l'acide chlorhydrique.
- » Le brome agit sur ce carbure avec énergie en dégageant de l'acide bromhydrique. Le produit obtenu, abandonné plusieurs jours à la lumière en présence d'un excès de brome, puis lavé à l'eau légèrement alcaline, donne un composé tétrabromé C¹ºH¹²Br⁴, sous forme d'un liquide très épais, de couleur orange. Si, au lieu de laisser réagir le brome sur le carbure pendant plusieurs jours à la lumière, on traite le produit après un jour d'action à l'ombre, d'abord par de l'eau alcaline pour enlever l'excès de brome, puis par de l'éther, on obtient une petite quantité de cristaux qui, purifiés par une cristallisation dans l'éther, se présentent sous forme d'aiguilles feutrées, fusibles à 233°, et qui paraissent isomériques avec le composé tétrabromé décrit plus haut.
- » Enfin, si l'on fait tomber goutte à goutte le carbure dissous dans l'éther dans une solution éthérée de brome, jusqu'à décoloration de ce dernier, on obtient, après l'évaporation de l'éther, un liquide brunâtre mélangé d'une forte proportion de cristaux. Ceux-ci, purifiés par une cristallisation dans l'éther, sont incolores et présentent la composition d'un tétrabromure C¹⁰ H¹⁰ Br⁴, fusible à 120°. Quant au liquide qui accompagne ces cristaux, il renferme une quantité de brome de beaucoup inférieure à celle nécessaire à la formation d'un bibromure; en outre, comme, par évaporation spontanée, il laisse encore déposer une forte proportion de tétrabromure solide, il en résulte que le brome, de même que l'acide chlorhydrique, n'est susceptible de se combiner qu'avec une portion seulement de ce carbure.
- » Traité par son volume d'acide sulfurique ordinaire, 1 partie de ce carbure se dissout dans l'acide en dégageant de l'acide sulfureux, et l'on obtient un acide sulfocyménique dont le sel de baryum, cristallisé en pail-

lettes et séché à 100°, ne renferme qu'une seule molécule d'eau, qu'il perd à 160° et correspond, comme l'indique l'analyse, à la formule

$$(C^{10}H^{13}SO^3)^2Ba + H^2O.$$

Avec l'acide sulfurique fumant, la totalité du carbure se dissout en donnant les mêmes résultats que précédemment.

- » Enfin ce même carbure a été agité avec  $\frac{1}{20}$  de son volume d'acide sulfurique ordinaire. Après un jour de contact, la partie surnageante a été distillée : il se dégage d'abord un peu d'acide sulfureux et d'eau, puis la moitié environ du produit passe de 170° à 180°, et le thermomètre monte ensuite rapidement au delà de 300°.
- La partie recueillie jusqu'à 180° a été soumise successivement à trois traitements à l'acide sulfurique, et le produit obtenu a été lavé à la soude, séché, puis rectifié plusieurs fois sur du sodium. On obtient alors un carbure bouillant de 171° à 173° et une minime proportion d'un produit distillant de 175° à 180°, qui n'a pu être obtenu pur, mais qui paraît être du cymène : en effet, traité par de l'acide sulfurique fumant, il a donné un acide sulfocyménique dont le sel de baryum répond à la formule

- » Le résidu de la distillation passant au delà de 300°, lavé à la soude et rectifié sur du sodium, bout de 305° à 310°; il est peu altérable à l'air, et son analyse conduit à la formule C<sup>20</sup>H<sup>32</sup>, qui en fait un polymère du carbure primitif.
- » Quant au carbure distillant de 171° à 173°, obtenu comme il a été dit plus haut, il est inattaquable par l'acide sulfurique froid; il n'a pas d'action sur la lumière polarisée et, soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants:

qui conduisent à la formule  $C^{10}H^{16}$ , confirmée par sa densité de vapeur, qui a été trouvée égale à 4,75 (théorie, 4,70). L'excès de carbone et le manque d'hydrogène dans les analyses doivent être attribués à une petite quantité de cymène dont on n'a pu le débarrasser. Densité à  $+11^{\circ}=0,8611$ . Abandonné au-dessus du mercure dans une cloche remplie d'oxygène, il absorbe ce gaz environ trois fois moins vite que le térébenthène.

- » En solution éthérée, il ne se combine pas au brome. A quelques degrés au-dessous de 0°, il n'est pas non plus attaqué par ce corps; mais, si on laisse le mélange revenir à la température ordinaire, la liqueur se décolore aussitôt en dégageant de l'acide bromhydrique. Il se forme alors des produits de substitution identiques à ceux fournis par le carbure primitif.
- » L'acide nitrique ordinaire ne l'attaque pas à froid; vers 100°, la réaction a lieu avec production d'acides nitrotoluique et oxalique.
- » L'acide sulfurique à 66° n'a pas d'action sur ce carbure à la température ordinaire; mais, vers 100°, il se dissout en dégageant de l'acide sulfureux, et la liqueur a fourni, par un traitement convenable, un sulfocyménate de baryum (C¹º H¹³ SO³)² Ba + H²O.
- » Avec l'acide sulfurique fumant, la réaction s'effectue à la température ordinaire et les résultats sont les mêmes.
- » Ce carbure, par ses propriétés, diffère donc très nettement des carbures térébéniques connus. »

MINÉRALOGIE. — Reproduction artificielle des diabases, dolérites et météorites à structure ophitique. Note de MM. F. Fouqué et A. Michel Lévy, présentée par M. Daubrée.

- « Les roches connues sous le nom d'ophites dans les Pyrénées sont en général caractérisées par une structure et une composition minéralogique spéciales; on les a parfois considérées comme des roches métamorphiques, et les géologues qui regardent leur origine éruptive comme démontrée ne les ont jamais assimilées jusqu'à présent aux roches volcaniques de fusion purement ignée. Nos expériences synthétiques tranchent la question et démontrent que les roches microlithiques des volcans et les roches à structure ophitique ont une seule et même origine.
- » Les ophites sont caractérisés par le développement de microlithes de feldspath triclinique, moulés et souvent englobés par des plages étendues de pyroxène. Les microlithes d'augite des roches trachytoïdes semblent donc avoir eu, dans les ophites, le temps de s'agglomérer après la consolidation du feldspath, pour constituer de grands cristaux. L'apparence de ces cristaux d'augite est celle des cristaux de première consolidation des roches trachytoïdes, bien qu'ils soient seulement les analogues des microlithes du second temps de consolidation.
  - » Il s'agissait donc de faire cristalliser le feldspath antérieurement à

l'augite, et en outre de donner à ce dernier minéral le temps de se disposer en cristaux de grandes dimensions.

- L'expérience est difficile avec le labrador et l'oligoclase, à cause des limites trop restreintes dans lesquelles on doit maintenir la température pour obtenir la cristallisation du feldspath, l'augite étant encore fluide.
- » Mais avec un mélange d'anorthite et d'augite toute difficulté disparaît. Un premier recuit après fusion, opéré à la température du rouge blanc, amène la cristallisation de l'anorthite. Un second recuit à la température du rouge vif donne à l'augite la structure cherchée. Cette double opération dure environ huit jours. Outre les deux minéraux précités, il s'isole des octaèdres de fer oxydulé et de picotite.
- » L'ophite labradorique s'obtient dans les mêmes conditions, mais il présente souvent le passage de la structure ophitique à la structure trachytoïde.
- » Jusque dans ces derniers temps, on ne connaissait les ophites que dans des régions éloignées des centres volcaniques, telles que les Pyrénées, la Bretagne, l'Afrique australe. M. Potier a trouvé récemment des mélaphyres à structure ophitique appartenant à la série permienne de l'Esterel. Mais l'observation la plus frappante à ce point de vue est due à M. René Bréon: dans la mission qu'il vient de remplir en Islande, il a constaté qu'il existe dans ce pays, essentiellement volcanique, des assises nombreuses et puissantes de dolérites ophitiques, alternant avec des labradorites et présentant des structures de passage d'une roche à l'autre; il a même montré que de nos jours (1836) il se produit encore en Islande des coulées de roches à structure ophitique. Il y a donc ici accord entre l'observation et la synthèse.
- » La même structure et une composition minéralogique analogue à celle des ophites appartiennent également à la dolérite à fer natif d'Ovifak et aux météorites du type *Eukrite*, telles que celle de Juvinas. »

GÉOLOGIE. — Sur le terrain dévonien de Diou (Allier) et de Gilly (Saône-et-Loire).

Note de M. A. Julien.

« A Diou, dans l'Allier, existe un lambeau de terrain paléozoïque, signalé jadis par l'ingénieur Boulanger. Ce lambeau, qui forme un îlot très circonscrit au milieu des terrains tertiaire et quaternaire de la région, se rattache à celui qui se développe en face de Diou, le long de la rive droite de

la Loire, de Bourbon-Lancy à Saint-Aignan. Ce dernier, décrit succinctement par Rozet, offre une composition identique à celui de Diou. Il renferme, en particulier, au milieu de schistes variés absolument azoiques, de puissantes couches de marbre, exploitées pour la fabrication de la chaux connue sous le nom de chaux de Gilly. Ces marbres ont été considérés successivement par Rozet, l'abbé Landriot, Jourdan, et plus récemment par des géologues dont il est inutile de citer les noms, comme étant carbonifères. La découverte de fossiles dans leur sein m'a permis de rectifier cette erreur. Ces marbres renferment une faune dévonienne moyenne. Dès le mois d'août 1874, j'avais recueilli, tant à Diou qu'à Gilly, quelques échantillons à la surface desquels apparaissaient des traces peu déterminables de fossiles. M. de Koninck, à l'examen duquel je les ai soumis à cette époque, avait pu y reconnaître sept ou huit espèces dévoniennes. Depuis, j'ai fait de nouvelles recherches dans ces localités, et je suis parvenu à y recueillir un nombre considérable d'échantillons, qui m'ont offert les vingt espèces dont les noms suivent, dans un excellent état de conservation :

> Heliolites porosa, Goldf. Streptastræa longiradiata, Sandb. (un echantillon unique). Cyathophyllum ceratites, Goldf. cæspitosum, Goldf. Facosites cernicornis, Blainville. Alveolites suborbicularis, M. Edw. et J. Haime. Aulopora repens, M. Edw. et J. Haime. Stromatopora concentrica, Goldf. Acroculia prisca, Goldf. (deux échantillons). Orthis striatula, Schlot. Spirifer undiferus, Ad. Ræmer. Cyrtina heteroclyta, Defrance. Atrypa reticularis, Linn. " aspera, Schl. Rhynchonella subwilsoni, d'Orb. pugnus, Sow. dalcidensis, F. Ræmer. Pentamerus brevirostris, Phill. Camarophoria microrhyncha, St. Chonetes sarcinulata, Sch.

- » L'examen de cette faunule prouve que ces marbres sont, non point carbonifères, mais de l'époque dévonienne moyenne.
- » Nous ajouterons que ce lambeau de Diou et Gilly est actuellement

le seul reconnu de cet âge dans la moitié septentrionale du plateau

- M. V. Burg adresse un Mémoire intitulé « Prophylaxie de la phthisie pulmonaire, pulmomètre gymno-inhalateur ».
- M. P. MICHAELS adresse la description d'un « appareil rotatif à rotation continue ».
- M. Ch. Brame adresse une Note sur plusieurs expériences d'intoxication par l'acide cyanhydrique à haute dose et appelle l'attention sur la longue conservation des animaux empoisonnés par cet agent.

La séance est levée à 6 heures. J. B.

## BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS DANS LA SÉANCE DU 4 AVRIL 1881.

Recueil de Mémoires de Médecine, de Chirurgie et de Pharmacie militaires; IIIe série, t. XXXVI. Paris, V. Rozier, 1880; in-8°.

Mémoires de l'Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Lyon. Classe des Lettres, vol. XIX; Classe des Sciences, vol. XXIV. Paris, J.-B. Baillière; Lyon, Ch. Palud, 1879-80; 2 vol. in-8°.

Paléontologie française, ou description des fossiles de la France; terrain jurassique. Livr. 45: Echinodermes réguliers; par M. G. Cotteau. Texte, feuilles 4 à 6 du t. X. Atlas, planches 275 à 286. Paris, G. Masson, 1881; in-8°. (Présenté par M. Hébert.)

Les colonies animales et la formation des organismes; par Ed. Perrier. Paris, G. Masson, 1881; in-8°, avec planches et figures. (Présenté par M. Milne Edwards.)

Rapport sur une mission en Allemagne pour étudier les collections d'Anatomie comparée; par M. Pouchet. Paris, Impr. nationale, 1881; in-8°.

Etude géologique des environs de Craïova, parcours Bucovatzu-Cretzesci; par R.-C. PORUMBARU. Ire Partie. Paris, Gauthier-Villars, 1881; in-4°. (Présenté par M. Daubrée.)

Des grandeurs électriques et de teur mesure en unités absolues; par E.-E. BLAVIER. Paris, Dunod, 1881; in-8°. (Présenté par M. Cornu.)

Théorie scientifique des couleurs et leurs applications à l'art et à l'industrie; par O.-N. Rood. Paris, Germer-Baillière, 1881; in-8° relié.

Résumé metéorologique de l'année 1879 pour Genève et le grand Saint-Bernard; par E. Plantamour. Genève, impr. Schuchardt, 1880; in-8°.

Les troubles intellectuels provoqués par les traumatismes du cerveau; par le D<sup>r</sup> Azam. Paris, A. Parent, 1881; in-8°. (Adressé au Concours Montyon, Médecine et Chirurgie.)

L'homme et les temps quaternaires au point de vue des glissements polaires et des influences précessionnelles; par J. Peroche. Paris, Germer-Baillière, 1881; in-8°.

Essai d'une ampélographie universelle; par M. le comte Joseph de Rovasenda. Traduit de l'italien par MM. F. Cazalis et G. Foex. Montpellier, Coulet; Paris, Delahaye et Lecrosnier, 1881; grand in-8°.

Annuaire de la Société nationale d'Agriculture de France; année 1881. Paris, J. Tremblay, 1881; in-18.

L'instruction primaire chez les Chinois, dans l'île de Java. Mémoire de M. J.-E. Albrecht, traduit du hollandais et annoté par A. Marre. Paris, Challamel aîné, 1881; br. in-8°.

Études sur la Lorraine dite allemande, le pays messin et l'ancienne province d'Alsace. — Notice sur les explorations botaniques faites en Lorraine de 1857 à 1875. — Etudes sur les prolifications. — Etudes sur les pavots cultivés. — De l'origine des poiriers cultivés. — Notice historique sur les jardins botaniques de Pont-à-Mousson et de Nancy. — Notice historique sur le Musée d'Histoire naturelle de Nancy. — Des hybrides et des métis de Datura. — Mélanges de Tératologie végétale. — Etudes ethnologiques sur l'origine des populations lorraines. — Recherches expérimentales sur l'hybridité dans le règne végétal. — De la végétation du Kaiserstuhl. — De l'existence ancienne du castor en Lorraine. — De la pilorie des Pelargonium. — L'âge de pierre en Lorraine. — De la florason des Graminées. — Histoire des Ægilops hybrides, etc., etc.; par M. D.-A. Godron, Correspondant de l'Académie. Nancy, 1840-1878; 108 brochures in-8°.